BOSTON
MEDICAL LIBRARY
8 THE FENWAY

Digitized by the Internet Archive
in 2011 with funding from
Open Knowledge Commons and Harvard Medical School

http://www.archive.org/details/commentarzurneue01schn

COMMENTAR

zur neuen

österreichischen Pharmacopöe.

Mit

steter Hinweisung auf die bisher giltigen Vorschriften
der Pharmacopöe vom Jahre 1834

nach dem

gegenwärtigen Standpunkte der darauf Bezug habenden Wissenschaften

bearbeitet

von

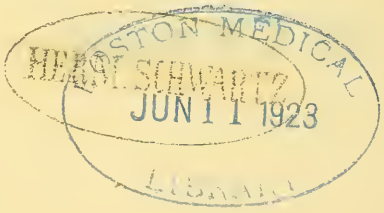
Dr. F. C. Schneider,
k. k. Professor.

Erster Band.

WIEN, 1855.
Verlag von Friedrich Manz.

2 2. L. 311.

Das Recht der Uebersetzung wird sich vorbehalten.



Erlass des k. k. Ministeriums des Innern

vom 20. October 1854, Z. 25,069, giltig für alle Kronländer

betreffend

die neue Ausgabe der österreichischen Pharmacopöe.

Ueber die unter dem Titel: Pharmacopoea austriaca. Editio quinta Viennae C. R. Aulae et Imperii Typographia 1855. erschienene neue Ausgabe der österreichischen Pharmacopöe wird verordnet:

1. Vom 1. Jänner 1855 an ist nach dieser neuen Pharmacopöe in allen Apotheken eines jeden Kronlandes zu dispensiren.
2. Sämmtliche Apotheker haben daher sogleich die hierzu erforderlichen Vorbereitungen zu treffen, und sich ein Exemplar der neuen Pharmacopöe anzuschaffen.
3. Alle Sanitätsbeamten, praktischen Aerzte, Wund- und Geburtsärzte, Thierärzte und Apotheker haben sich mit dem Inhalte der neuen Pharmacopöe genau bekannt zu machen und darnach sich zu benehmen.
4. Die Länderstellen werden hiermit beauftragt, die gegenwärtige Verordnung in geeigneter Weise noch besonders zur Kenntniss des ärztlichen Personales und der Apotheker zu bringen.

Freiherr von Bach m. p.

Vorrede.

Die im Jahre 1836 erschienene Pharmacopöe, welche bisher gesetzlich giltig ist, hat schon seit lange aufgehört den Fortschritten der Naturwissenschaften, der Medicin und Pharmacie zu entsprechen.

Es wurde daher beschlossen eine neue für alle Reichsländer giltige Pharmacopöe auszuarbeiten.

Zu diesem Zwecke wurden die Statthalter in den Provinzen angewiesen, erheben zu lassen, welche Verbesserungen der Pharmacopöe von den Aerzten und Apothekern gewünscht würden.

Es wurde der Rath der ständigen Medicinal-Commissionen in den Provinzen, der Kreisärzte und anderer sachkundiger Aerzte und Apotheker eingeholt.

Diese an das k. k. Ministerium des Innern eingesandten Berichte enthielten zwar viel Gutes und Treffliches, aber es traten auch Anforderungen zu Tage, welche mehr die subjective Meinung eines einzelnen als das öffentliche Gesundheitswohl im Auge hatten, und auch in anderer Hinsicht den Zweck und die Grenzen einer Pharmacopöe überschritten.

Damit nicht mehr und nicht weniger als angemessen und nützlich, und für Alle billig ist, verfügt werde, hat das hohe Ministerium es für nöthig erkannt, die neue Pharmacopöe unter der Leitung der obersten Medicinalbehörde ausarbeiten zu lassen.

Als Materiale hierzu dienten theils die Rathschläge der Fachmänner, welche sich aus den obgenannten Provinzial-

berichten ergaben, vorzüglich aber die Anträge, welche die dem k. k. Ministerium des Innern untergeordnete ständige Medicinalcommission unter Zuziehung einiger ausgezeichneter Aerzte und Apotheker gestellt hatte.

Auf diese Weise von den neuesten Erfahrungen in den medicinischen Wissenschaften unterrichtet, bemühte sich die höchste Stelle mit jenen Anforderungen die gesetzlichen Bestimmungen so weit es anging in Einklang zu bringen.

Für die Zukunft wurde aber beschlossen, dass in geeigneten kurzen Zwischenräumen neue Ausgaben der österreichischen Pharmacopöe besorgt werden, von denen jede mit den erfahrungsmässig erprobten neuesten Erfindungen und Verbesserungen in der Pharmacie und Medicin vermehrt mit der Entwicklung der Wissenschaften und des gemeinen Wohles gleichen Schritt halten soll.

Allgemeine Regeln und Bemerkungen.

§. 1.

Die obligaten Heilmittel, welche in jeder Apotheke vorräthig sein müssen, und die nicht obligaten, welche zu halten der Apotheker gesetzlich nicht verpflichtet ist, die aber in Apotheken vorräthig nach der allgemeinen Vorschrift bereitet sein müssen, werden durch Verzeichnisse bestimmt, die über beide von den Statthaltern entworfen werden.

§. 2.

Arzeneien, deren Abgabe ohne Verschreibung eines zur Praxis berechtigten Arztes verboten ist, sind mit † bezeichnet.

Die Arzeneien, die von den übrigen abgesperrt, und jene, die unter dem Verschlusse des Apothekenvorstandes oder seines Stellvertreters zu bewahren sind, finden sich in den am Ende angefügten Tabellen verzeichnet.

§. 3.

Präparate, welche von bester Qualität in chemischen Fabriken sich vorfinden, und vom Apotheker mit mehr Kosten und Mühe bereitet als gekauft werden, wurden als käufliche Fabrikserzeugnisse erklärt. Sie sollen aber echt, keineswegs verunreinigt oder verfälscht sein.

§. 4.

Einige für den Hausgebrauch dienende Stoffe, welche aber zugleich nicht selten ärztliche Anwendung finden, wurden aufgenommen, damit sie zur Nachtzeit oder bei anderen Anlässen, wo sie aus Kaufläden nicht zu haben sind, bei

dringendem Bedarfe wenigstens in der Apotheke erhalten werden können.

§. 5.

Es möge der Arzt was immer für einen Namen in seinem Recepte gebraucht haben, sei es der Hauptname oder ein synonymer, so muss der Apotheker stets jenes Medicament verabfolgen, das die Pharmacopöe mit diesen Namen bezeichnet.

§. 6.

Wenn der Arzt ein Medicament verschreibt, welches sowohl im rohen als auch im gereinigten oder rectificirten Zustande in der Apotheke vorhanden ist, ohne dass er diese Unterscheidung bemerkte, so muss immer das gereinigte oder rectificirte verabfolgt werden.

Ebenso muss, wenn ein Medicament, das in verschiedenen Stärke- oder Concentrationsgraden vorhanden ist, ohne ausdrücklicher Bezeichnung des letzteren verschrieben wird, stets das verdünnte und schwächere verabfolgt werden.

§. 7.

Die am Schlusse der Pharmacopöe angeführten Reagentien müssen zu jeder Zeit in allen Apotheken vorräthig sein.

§. 8.

Endlich wird es den ausübenden Aerzten zur besonderen Pflicht gemacht, mit den Bereitungsmethoden, nach welchen jetzt die Arzeneien dargestellt werden, und den hieraus sich ergebenden Eigenschaften sich eifrig bekannt zu machen. Denn in dieser Hinsicht unterscheiden sich viele Präparate dieser Pharmacopöe sehr bedeutend von jenen nach der früheren Pharmacopöe bereiteten (was besonders von den Extracten und einigen Tincturen gilt), weil es wünschenswerth und räthlich war Arzeneien darzubieten, die schon in kleinerer Gabe wirksam sind.

Verzeichniss

sämmtlicher in der Pharmacopöe enthaltenen Arzeneikörper.

Acetum aromaticum.
†*) „ Colchici.
„ crudum.
† „ Scillae.
Acidum aceticum concentratissimum.
„ „ concentratum crudum.
„ „ „ purum.
„ benzoicum.
„ boracicum.
† „ chloronitrosum.
„ citricum.
† „ gallicum.
† „ hydrochloricum concentratum crudum.
† „ hydrochloricum concentratum purum.
„ hydrochloricum dilutum purum.
† „ hydrocyanicum.
† „ nitricum concentratum purum.
† „ „ crudum.
† „ „ dilutum purum.
† „ phosphoricum glaciale.
† „ „ purum.
„ pyrolygnosum.
„ succinicum.
† „ sulfuricum anglicanum.
† Acidum sulfuricum concentratum rectificatum.
„ sulfuricum rectificatum dilutum.
† „ tannicum.
„ tartaricum.
† Aether aceticus.
† „ crudus.
† „ depuratus.
† Agaricus albus.
„ Chirurgorum.
† Aloë lucida.
Alumen crudum.
„ ustum.
Ammoniacum.
† Ammonia pura liquida.
Ammonium aceticum solutum concentratum.
„ aceticum solutum dilutum.
„ carbonicum pyro-oleosum solutum.
„ carbonicum siccum.
„ „ solutum.
„ chloratum crudum.
„ „ depuratum.
„ „ ferratum.
„ succinicum pyro-oleosum.

---

*) † Deutet an, dass der bezeichnete Stoff im Handverkauf nicht abgegeben werden darf.

Amygdalae amarae.
„ dulces.
† Amygdalinum.
Amylum Marantae.
„ Tritici.
† Aqua Amygdalarum amararum concentrata.
„ Amygdalarum amararum diluta.
„ Anisi.
„ antihysterica foetida.
„ aromatica spirituosa.
„ Calcis.
„ carminativa regia.
„ „ simplex.
„ Carvi.
„ Castorei.
„ Cerasorum nigrorum.
„ Chamomillae.
„ Chlori.
„ Cinnamomi simplex.
„ „ spirituosa.
„ Cochleariae.
„ destillata simplex.
„ Foeniculi.
„ florum Aurantiorum.
„ Fragorum.
„ Juniperi.
„ Kreosoti.
„ Lavandulae.
† „ Laurocerasi.
† „ Melissae.
„ Menthae crispae.
„ „ piperitae.
„ Persicae foliorum.
„ Petroselini.
† „ phagedaenica decolor.
† „ „ lutea.
† „ plumbica.
„ Rosarum.
„ Rutae.
„ Rubi Idaei.
„ Salviae.
„ Sambuci.
„ Tiliae.
„ Valerianae.
† „ vegeto mineralis Goulardi.
„ vulneraria acida Thedenii.
Aqua vulneraria spirituosa.
Argentum foliatum.
† „ nitricum crystallisatum.
† „ „ fusum.
„ purum.
† Arsenicum album.
Asa foetida.
† Atropinum.
† Aurum natronato chloratum.
„ praecipitatum purum.
Axungia porci.
Baccae Ebuli.
„ Juniperi.
„ Lauri.
„ Mori.
„ Phytolaccae.
„ Ribis.
„ Rubi Idaei.
„ Sambuci.
† „ Spinae cervinae.
Balsamum Copaivae.
„ peruvianum nigrum.
„ vitae Hoffmanni.
† Baryum chloratum.
Benzoe.
Bismuthum.
† „ subnitricum.
Bolus armena.
Bulbus Allii.
† „ Colchici.
† „ Scillae.
Butyrum Cacao.
„ recens.
Calcaria carbonica cruda.
„ „ depurata.
„ caustica.
„ chlorata.
„ phosphorica.
„ sulfurata.
Calcium chloratum.
Camphora.
Candellae fumales.
† Cantharides.
† Capita Papaveris.
Carbo ligni depuratus.
„ ossium.
„ spongiae.

Carragheen.
Caricae.
Caryophylli.
Cassia fistula.
Castoreum.
Catechu.
Cera alba.
„ flava.
Ceratum cetacei.
„ citrinum.
„ fuscum.
„ ad labia flavum.
„ „ „ rubrum.
Cetaceum.
Chininum citricum.
„ hydrochloricum.
„ sulfuricum.
† Chloroformium.
Cinchoninum sulfuricum.
Coccionella.
Collodium.
Colophonium.
Conchae marinae.
„ praeparatae.
Conserva Rosarum.
Corallium rubrum.
Cortex Aurantiorum.
„ Cascarillae.
„ Cassiae Cinnamomeae.
„ Chinae fuscus.
„ „ regius.
„ „ ruber.
„ Cinnamomi Zeylanici.
„ Citri.
† „ Granati radicis.
† „ Mezerei.
„ Nucum Juglandis viridis exterior.
„ Quercus.
„ Salicis.
„ Simarubae.
Crocus.
Cubebae.
† Cuprum aceticum crystallisatum.
„ aluminatum.
† „ chloratum ammoniacale solutum concentratum.
† Cuprum chloratum ammoniacale solutum dilutum.
† „ chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solutum concentratum.
† „ chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solutum dilutum.
† „ subaceticum crudum.
† „ sulfuricum.
† „ „ ammoniatum.
† Decoctum Pollini.
† „ Zittmanni fortius.
† „ „ mitius.
Elaeosaccharum Anisi.
„ Aurantiorum.
„ Citri.
„ Cinnamomi.
„ Foeniculi.
„ Macis.
„ Menthae piperitae
„ Valerianae.
„ Vanillae.
Electuarium aromaticum seu stomachicum.
† „ aromaticum cum Opio.
„ lenitivum.
Elemi.
Emplastrum anglicanum.
† „ Cantharidum.
„ Cerussae.
† „ Conii maculati.
„ Diachylon compositum.
„ „ simplex.
† „ Euphorbii.
„ de Galbano crocatum.
† „ Hydrargyri.
„ de Meliloto.
„ Minii adustum.
„ oxycroceum.
„ ad rupturas.
„ saponatum.
Emulsio amygdalina.
„ oleosa.
† Euphorbium.
Explementum ad dentes.
Extractum Absynthii.
† „ Aconiti.

Extractum Acori.
† „ Aloës.
„ amaricans compositum.
„ Angelicae.
„ Arnicae florum.
„ „ radicis.
† „ Belladonnae.
„ Calendulae.
„ Cardui benedicti.
„ Cascarillae.
„ Centaurei minoris.
„ Chamomillae.
„ Chelidonii majoris.
„ Chinae fuscae.
„ Cichorei.
„ Cinnae.
† „ Conii maculati.
„ Colombo.
„ Cubebarum.
† „ Digitalis.
„ Dulcamarae.
† „ Filicis maris.
„ Fumariae
„ Gentianae.
„ Graminis.
„ Guajaci ligni.
† „ Hellebori nigri.
† „ Hyoscyami foliorum.
† „ „ seminum.
„ Juglandis foliorum.
„ „ nucum.
† „ Lactucae virosae.
„ Liquiritiae liquidum.
„ „ siccum.
„ Lupuli.
„ Malatis ferri.
† „ Mezerei.
„ Millefolii.
† „ Nucis vomicae.
† „ Opii.
† „ Punicae granati.
„ Quassiae.
„ Ratanhae.
„ Rhei.
„ Salviae.
„ Saponariae.
„ Sassaparillae.
† Extractum Scillae.
† „ Secalis cornuti.
„ Taraxaci.
„ Trifolii fibrinii.
„ Tormentillae.
„ Valerianae.
† Faba St. Ignatii.
Farina fabarum.
„ foeni graeci.
„ placentarum lini.
„ secalina.
„ seminum lini.
„ „ Sinapis.
Fel Tauri inspissatum.
Ferrum carbonicum saccharatum.
„ citricum.
„ jodatum saccharatum.
„ lacticum.
„ limatum.
„ oxydato oxydulatum.
„ oxydatum aceticum liquidum.
„ „ hydricum in aqua.
„ „ nativum rubrum.
„ phosphoricum oxydatum.
„ „ oxydulatum.
„ pulveratum.
„ sesquichloratum crystallisatum.
„ „ solutum.
„ sulfuricum oxydulatum.
Flores Arnicae.
„ Aurantii.
„ Boraginis.
„ Calendulae.
„ Chamomillae vulgaris.
„ „ romanae.
„ Cyani.
„ Kosso.
„ Lavendulae.
„ Lilii albi.
„ Malvae.
„ Papaveris Rhoeados.
„ Rosarum.
„ Sambuci.
„ Tiliae.
„ Verbasci.
„ Violarum.
Folia Althaeae.

Folia Arnicae.
„ Aurantii.
† „ Belladonnae.
„ Cardui benedicti.
„ Cichorei.
„ Cochleariae.
† „ Digitalis.
„ Farfarae.
„ Hepaticae.
† „ Hyoscyami.
„ Juglandis.
† „ Laurocerasi.
„ Malvae.
„ Melissae.
„ Menthae crispae.
„ „ piperitae.
† „ Nicotianae.
„ Persicae.
„ Pulmonariae.
„ Rosmarini.
„ Salviae.
„ Scabiosae.
„ Scolopendri.
„ Sennae alexandrinae.
„ Sennae sine resina.
† „ Stramonii.
„ Taraxaci.
„ Thujae.
† „ Toxicodendri.
„ Trifolii fibrini.
„ Uvae ursi.
„ Vincae pervincae.
Formica rufa.
Fraga.
† Frondes Sabinae.
† „ Taxi.
† „ Thujae occidentalis.
Fructus Anisi stellati.
„ Aurantii.
„ Capsici annui.
„ Cerasorum nigrorum.
„ Citri.
† „ Colocynthidis.
„ Elaterii.
„ Pruni siccati.
„ Tamarindi.
Galbanum.
Gallae Quercus turcicae.
Gelatina Carraghen.
„ Lichenis islandici.
„ „ „ pulverata.
„ Liquiritiae pellucida.
Gemmae populi.
Glandes Quercus.
„ „ tostae.
Graphites.
„ elutriatus.
Gummi arabicum.
„ Quajaci.
Gutta Percha.
Gutti.
Helminthochordon.
Herba Absynthii.
† „ Aconiti.
„ Adianti.
„ Asteri montani.
† „ Belladonnae florida.
„ Calendulae.
† „ Cannabis.
„ Centaurei minoris florida.
„ Chelidonii majoris.
„ Chenopodii ambrosioides.
† „ Conii maculati.
„ Equiseti.
„ Fumariae.
„ Galeopsidis grandiflorae.
† „ Gratiolae.
„ Hyssopi.
„ Jaceae.
† „ Lactucae virosae.
„ Linariae.
† „ Lobeliae inflatae.
„ Majoranae.
„ Marubii albi.
„ Meliloti florida.
„ Millefolii florida.
„ Origani.
„ Polygalae amarae.
„ Pulegii.
† „ Pulsatillae.
„ Rutae.
„ Saponariae.
„ Saturëiae.
„ Scordii.

Herba Serpylli florida.
„ Spilanthi.
„ Tanaceti florida.
„ Valerianae celticae.
Hirudines.
Hordeum crudum.
„ perlatum.
† Hydrargyrum bichloratum ammoniatum.
† „ „ corrosivum.
† „ „ rubrum.
† „ chloratum mite.
† „ jodatum flavum.
† „ oxydatum rubrum.
† „ oxydulatum nigrum Hahnemanni.
„ rectificatum.
† „ stibiato sulfuratum.
„ sulfuratum nigrum.
„ „ rubrum factitium.
Hydromel infantum.
Ichthyocolla.
Indicum.
Infusum laxativum.
† Jodum.
Kali aceticum solutum.
† „ bichromicum crudum.
„ carbonicum crudum.
„ „ purum.
„ „ „ solutum.
† „ causticum fusum.
„ chloricum.
„ ferrato tartaricum.
„ natronato tartaricum.
„ nitricum depuratum.
„ „ fusum.
† „ stibiato tartaricum.
„ sulfuricum.
„ tartaricum boraxatum.
„ „ neutrum.
Kalium ferro cyanatum flavum.
† „ jodatum.
„ sulfuratum.
„ „ pro balneo.
Kino.
† Kreosotum.
† Lactucarium.
Lapides Cancrorum.
„ „ praeparati.
Lapis Pumex.
Lichen islandicus.
Lignum Quajaci.
„ Juniperi.
„ Quassiae surinamense.
„ Santali rubrum.
„ Sassafras.
Linimentum ammoniatum.
„ saponato camphoratum.
† Liquor acidus Halleri.
Macis.
Magnesia carbonica.
„ usta.
„ „ in aqua.
Maltum hordei.
Manganum hyperoxydatum nativum.
Manna calabrina electa.
„ „ cannellata.
Mannitum.
† Massa pillularum Rufi.
Mastix.
Medulla ossium praeparata.
Mel.
„ depuratum.
„ rosatum.
† Morphium.
† „ aceticum.
† „ hydrochloricum.
Moschus Tunquinensis.
Mucilago Cydoniorum seminum.
„ Gummi arabici.
„ Tragacanthae.
Myrrha.
Natrium chloratum.
Natrum aceticum crystallisatum.
„ bicarbonicum.
„ boracicum purum.
„ carbonicum crystallisatum.
„ „ siccum.
„ nitricum depuratum.
„ phosphoricum.
„ sulfuricum crystallisatum.
„ „ siccum.
Nuces Juglandis immaturae.
Nuclei Cerasorum.

Nux moschata.
† Nux vomica.
Oleum amygdalarum dulcium.
„ animale aethereum.
„ „ foetidum.
„ Anisi.
† „ Anthelminticum Chaberti.
„ Aurantii florum.
„ Aurantiorum corticum.
„ Bergamottae.
„ Cajeputi depuratum.
„ camphoratum.
„ Carvi.
„ Caryophyllorum.
„ Cerae.
„ Chamomillae.
„ Cinnamomi.
„ Citri.
„ Crotonis Tiglii.
„ Foeniculi.
„ Hyoscyami foliorum coctum.
† „ „ seminum pressum.
„ Jecoris Aselli flavum.
„ „ „ fuscum.
„ Juglandis nucum.
„ Juniperi baccarum.
„ Lauri.
„ Lavendulae.
„ Liliorum.
„ Lini seminum.
„ Macidis.
„ Majoranae.
„ Menthae crispae.
„ „ piperitae.
„ Nucis moschatae.
„ Olivarum.
„ Ovorum.
„ Papaveris albi.
„ Rosarum.
„ Ricini.
„ Rosmarini.
„ Rutae.
„ Succini rectificatum.
„ Terebinthinae commune.
„ „ rectificatum.
„ Valerianae.
Olibanum.

† Opium purum.
Os Sepiae.
Ossa usta.
Ova gallinacea.
† Oxymel colchici.
† „ Scillae.
„ simplex.
Passulae minores.
† Pasta caustica viennensis.
„ gummosa albuminata.
„ Liquiritiae flava.
Pastilli Bilinenses.
Petroleum.
„ rectificatum.
† Phosphorus.
† Pilulae Augustini.
Piper nigrum.
Piperinum.
Pix liquida.
„ navalis.
† Plumbum aceticum crudum.
† „ „ depuratum.
† „ „ solutum.
† „ „ basicum solutum.
„ carbonicum.
„ hyperoxydatum rubrum.
„ oxydatum.
† „ tannicum.
Poma acidula.
Potio Riveri.
Pulpa Cassiae.
„ Prunorum.
„ Tamarindorum.
Pulvis aërophorus.
„ „ Seidlitzensis.
† „ alterans Plumeri.
„ antihectico scrophulosus.
† „ Cosmi.
„ dentifricius albus.
„ „ niger.
„ „ ruber.
„ Doweri.
„ fumalis Dr. Engel.
„ „ nobilis.
„ „ ordinarius.
„ gummosus.
Putamen nucum Juglandis.

Radix Alcannae.
„ Althaeae.
„ Angelicae.
„ Arnicae.
„ Bardannae.
† „ Belladonnae.
„ Caincae.
„ Calami aromatici.
„ Caricis arenariae.
„ Caryophyllatae.
„ Chinae nodosae orientalis.
„ Cichorei.
„ Colombo.
„ Curcumae.
„ Enulae.
„ Filicis maris.
„ Galangae.
„ Gentianae.
„ Graminis.
† „ Gratiolae.
† „ Hellebori nigri.
† „ Jalappae.
„ Imperatoriae.
† „ Ipecacuanhae.
„ Ireos florentinae.
„ Lapathi acuti.
„ Levistici.
„ Liquiritiae.
„ Ononidis.
„ Petroselini.
„ Polipodii.
„ Pyrethri.
„ Ratanhae.
„ Rhei.
„ Salep.
„ Saponariae.
„ Sassaparillae.
„ Senegae.
„ Serpentariae Virginianae.
„ Symphyti.
„ Taraxaci.
„ Tormentillae.
„ Valerianae.
† „ Veratri albi.
„ Zedoariae.
„ Zingiberis.
Resina Jalappae.

Roob Ebuli.
„ Juniperi.
„ Laffecteur.
„ Mororum.
„ Sambuci.
„ Spinae Cervinae.
Rotulae Menthae piperitae.
„ Sacchari.
Saccharum album.
„ lactis.
Sago.
Salicinum.
Sal thermarum Carolinarum.
Sandaraca.
Sanquis Draconis.
† Santoninum.
Sapo albus.
„ amygdalinus.
„ venetus.
„ viridis.
† Scamonium.
Sebum ovillum.
† Secale cornutum.
Semen Anisi.
„ Cacao.
„ Cardamomi minoris.
„ Carvi.
„ Cinnae.
„ „ conditum.
† „ Colchici.
„ Coriandri.
† „ Crotonis Tiglii.
„ Cydoniorum.
„ foeniculi vulgaris.
„ „ romani.
„ foeni graeci.
† „ Hyoscyami.
„ Lini.
„ Lycopodii.
„ Melonum.
„ Papaveris albi.
„ Peponum.
„ Phellandrii aquatici.
„ Ricini.
† „ Sabadillae.
„ Sinapis.
† „ Stramonii.

Serum lactis aluminatum.
„ „ commune.
„ „ Tamarindinatum.
Siliqua dulcis.
† Solutio arsenicalis Fowleri.
Species Althaeae.
„ amaricantes.
„ aromaticae.
„ „ pro cataplasmate.
„ emollientes „ „
„ laxantes St. Germain.
„ Lignorum.
„ pectorales.
Spiritus Aetheris.
„ „ chlorati.
„ „ nitrici.
„ Angelicae compositus.
„ Anisi.
„ aromaticus.
„ Carvi.
„ Cochleariae.
„ camphoratus.
„ ferri chlorati aethereus.
„ Formicarum.
„ Juniperi.
„ Lavandulae.
„ Menthae crispae.
„ Rosmarini.
„ salis Ammoniaci anisatus.
„ „ „ lavandulatus.
„ Serpylli.
„ Vini rectificatissimus.
„ „ rectificatus.
„ „ „ dilutus.
Spongia marina.
„ pressa.
† Stibium chloratum solutum.
† „ oxydatum.
† „ sulfuratum aurantiacum.
„ „ nigrum.
† „ „ rubrum.
Stipites Dulcamarae.
Strobili Lupuli.
† Strychninum.
† „ nitricum.
Succinum.
Succus Liquiritiae.
Sulfur citrinum.
„ praecipitatum.
„ sublimatum crudum.
„ „ lotum.
Suppositoria e butyro Cacao.
Syrupus Acetositatis Citri.
„ Althaeae.
„ Amygdalinus.
„ Aurantiorum corticum.
„ Capillorum Veneris.
„ Chamomillae.
„ Cichorei cum Rheo.
„ Cinnamomi.
„ Diacodii.
„ ferri jodati.
„ Foeniculi.
„ Kermesinus.
„ mannatus.
„ Menthae.
„ Mororum.
„ Papaveris Rhoeados.
„ Phytolaccae.
„ pomorum acidulorum.
„ Ribium.
„ Rubi Idaei.
„ Sambuci.
„ Scillae.
„ simplex.
„ Violarum.
Tabulae de Althaea.
Taffetas vesicans.
Terebinthina cocta.
„ communis.
„ veneta.
Tinctura Absynthii composita.
† „ Aloës.
„ amara.
„ Arnicae florum.
„ „ plantae totius.
„ aromatica.
„ „ acida.
„ Asae foetidae.
„ Aurantiorum corticum.
„ balsamica.
† „ Belladonnae.
„ Benzoes.
† „ Cantharidum.

Tinctura Capsici.
„ Castorei.
„ Catechu.
„ Chamomillae.
„ Chinae composita.
„ „ simplex.
„ Cinnamomi.
„ Colchici seminum.
† „ Colocynthidum.
„ Croci.
† „ Digitalis purpureae.
† „ Euphorbii.
„ ferri acetici aetherea.
„ „ pomati.
„ Guajaci.
† „ Ipecacuanhae.
† „ Jodi.
„ Lignorum.
† „ Lobeliae inflatae.
„ Macidis.
„ Myrrhae.
† „ Nucis vomicae.
† „ Opii crocata.
† „ „ simplex.
„ Pulsatillae.
„ Pyrethri.
„ Ratanhae.
„ Rhei aquosa.
„ „ vinosa Darelli.
„ Spilanthi oleracei composita.
† „ Stramonii.
† „ Thujae occidentalis.
„ Valerianae.
„ Vanillae.
Tragacantha.
Trochisci Castorei.
„ Ipecacuanhae.

Unguentum aromaticum.
† „ Autenriethii.
„ basilicum.
„ Calendulae florum.
„ Cerussae.
„ Citrinum.
„ digestivum.
„ Digitalis.
„ Elemi.
„ emolliens.
„ Hydrargyri mitius.
† „ „ fortius.
„ Juniperi.
„ Linariae.
„ Macidis.
„ Majoranae.
† „ Mezerei.
„ Plumbi acetici.
„ pomadinum.
„ populeum.
† „ Sabadillae.
„ simplex.
„ sulfuratum.
„ terebinthinatum.
Vanilla.
† Veratrinum.
† Vinum Colchici.
„ Malaccense.
† „ stibiato tartaricum.
† Zincum chloratum.
„ crudum.
† „ cyanatum sine ferro.
„ depuratum.
„ ferro cyanatum.
† „ oxydatum.
† „ sulfuricum.
† „ valerianicum.

Reagentien.

Sollen sehr rein in mit Glaspfropfen sorgfältig verstopften Gläsern bewahrt und in einem abgesonderten versperrten Schrank befindlich sein. Diejenigen Stoffe, welche unter den Arzeneistoffen beschrieben sind, werden hier nur namentlich angeführt.

---

1. Acidum aceticum concentratum purum, pond. spec. 1·040. Concentrirte reine Essigsäure.

2. Acidum hydrochloricum concentratum purum, pond. spec. 1·120. Concentrirte reine Salzsäure.

3. Acidum nitricum concentratum purum, pond. spec. 1·300. Concentrirte reine Salpetersäure.

4. Acidum oxalicum solutum. Kleesäurelösung.

℞

Kleesäure . . . . . *eine halbe Unze.*

Destillirtes Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Löse sie und filtrire.

Die Kleesäure, das Erzeugniss chemischer Fabriken, stellt prismatische, farblose, durchsichtige, geruchlose, höchst sauer schmeckende Krystalle dar, welche in gelinder Wärme zu einem weissen Pulver zerfallen, in höherer Temperatur sich verflüchtigen.

Sie lösen sich in 8 Theilen kaltem, in der gleichen Gewichtsmenge heissem Wasser.

Sie dürfen nicht mit Kali und Salpetersäure verunreiniget sein.

5. Acidum sulfuricum depuratum concentratum, pond. spec. 1·845. Concentrirte reine Schwefelsäure.

6. Acidum sulfuricum depuratum dilutum, pond. spec. 1·090. Verdünnte reine Schwefelsäure.

7. Acidum tartaricum. Weinsäure.

8. Aether depuratus, pond. spec. 0·730. Gereinigter Aether.

9. Ammonia pura liquida, pond. spec. 0·960. Reine Aetzammoniakflüssigkeit.

10. Ammonium carbonicum solutum. Kohlensaure Ammoniaklösung.

11. Ammonium chloratum depuratum solutum. Gereinigte Salmiaklösung.

℞

Gereinigtes Chlorammonium . . . . . *eine Unze.*

Destillirtes Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Löse und filtrire.

12. Ammonium hydrosulfuratum. Schwefelammonium (hydrothions. Ammoniak).

℞

Reine Ammoniakflüssigkeit . . . . . *sechs Unzen.*

Leite in dieselbe so lange gewaschenes Schwefelwasserstoffgas ein, bis eine Auflösung von schwefelsaurer Bittererde damit nicht mehr getrübt wird.

Es sei eine klare, frisch bereitet, fast farblose, im Verlaufe der Zeit gelb gefärbte Flüssigkeit von starkem hepatischen Geruch.

13. Aqua Calcis. Kalkwasser.

14. Aqua Chlori. Chlorwasser.

15. Aqua hydrosulfurata. Schwefelwasserstoffwasser.

℞

Ausgekochtes und in einem verstopften Gefässe erkaltetes destillirtes Wasser . . . . . *nach Belieben.*

Leite Schwefelwasserstoffgas so lange ein, als es absorbirt wird.

Ist zur Zeit des Bedarfes zu bereiten.

16. Argentum nitricum fusum solutum. Lösung vom geschmolzenen salpetersauren Silberoxyd.

℞

Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd *zwei Drachmen.*

Löse es in

destillirtem Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Bewahre die filtrirte Lösung.

17. Baryta nitrica soluta. Lösung des salpetersauren Baryts.

℞

Krystallisirtes Chlorbaryum . . . . *nach Belieben.*

Löse es in

destillirtem Wasser. *der nöthigen Menge*

Zur stark verdünnten bis zum kochen erhitzten Lösung setze

kohlensaures Ammonia

so lange, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Den gut gewaschenen Niederschlag löse in *der nöthigen Menge*

erwärmter verdünnter Salpetersäure

und bringe die Lösung zum Krystallisiren. Man löse vom

krystallisirten salpetersauren Baryt . *eine halbe Unze*

in

destillirtem Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Die filtrirte Lösung bewahre auf.

18. Baryum chloratum solutum. Chlorbaryumlösung.

℞

Krystallisirtes Chlorbaryum . . . *eine halbe Unze.*

Löse es in

destillirtem Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Die filtrirte Lösung bewahre auf.

19. Charta exploratoria caerulea. Blaues Probepapier.

℞

Gepulverten Lakmus . . . . . *eine halbe Unze.*

Heisses destillirtes Wasser . . . . . *ein Pfund.*

Den Aufguss lasse 24 Stunden stehen.

Die filtrirte Flüssigkeit theile in zwei gleiche Hälften, zur einen gib

reine Phosphorsäure . . . . . *so viel nöthig*

bis das Aufbrausen aufhört, dann mische von der zweiten Hälfte so viel, bis die röthliche Farbe der ersten Hälfte wieder in die blaue übergeht. In dies Flüssigkeit tauche Streifen von weissem Filtrirpapier, die, nachdem sie gut getrocknet sind, in einem verschlossenen Glase bewahrt werden müssen.

20. Charta exploratoria lutea. Gelbes Probepapier.

℞

Zerstossene Curcumaewurzel . . . . . *eine Unze.*

Verdünnten rectificirten Weingeist . . *sechs Unzen.*

Digerire sie 12 Stunden.

In die abfiltrirte Flüssigkeit tauche Streifen von weissem Fliesspapier, welche getrocknet in einem verschlossenen Gefässe zu bewahren sind.

21. Charta exploratoria rubra. Rothes Probepapier.

℞

In Wasser gelösten Lakmus . . . . *nach Belieben.*

Tröpfle

verdünnte Phosphorsäure . . . . *so viel nöthig ist*

hinzu, bis die blaue Farbe der Lösung in Roth übergeht.

Färbe Stücke von weissem Filtrirpier, welche getrocknet in einem verstopften Glase zu bewahren sind.

22. Cupri lamina. Ei[illegible] blanke Kupferplatte.

23. Ferri lamina. [illegible]ne blanke Eisenplatte.

24. Ferrum sesqu[illegible]loratum solutum. Eisenchloridlösung.

℞

Krystallisirt[illegible] **Eisenchlorid** . . . *eine halbe Unze.*

Löse es in

destillirte[illegible] Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Die filtrirte Lös[illegible] bewahre.

25. Ferru[illegible] sulfuratum. Schwefeleisen.

Das Erzeu[illegible]ss chemischer Fabriken.

Es sei [illegible] krystallinische, bläulichschwarze oder gelbliche, metallartige [illegible]sse.

26. [illegible]errum sulfuricum oxydulatum. Krystallisirtes schwef[illegible]ures Eisenoxydul.

. Kali causticum solutum. Aetzkalilösung.

℞

Reines kohlensaures Kali . . . . . *nach Belieben.*

Löse es in *der zehnfachen Menge*

destillirtem Wasser.

Bringe die Lösung in einer eisernen Pfanne zum Kochen, und setze hierauf nach und nach

frisch gelöschten Kalk

so lange zu, bis eine herausgenommene abfiltrirte Probe mit Säuren nicht mehr braust, und Kalkwasser nicht mehr trübt.

Die noch warme Flüssigkeit gebe zum Klären in eine angewärmte Flasche, dann ziehe die klare Flüssigkeit ab, dampfe sie schnell in einer reinen silbernen oder eisernen Schale bis zum spec. Gew. 1·33 ab, und bewahre sie auf.

28. Kali chloricum. Chlorsaures Kali.

29. Magnesia sulfurica soluta. Schwefelsaure Bittererdelösung.

℞

Schwefelsaure Bittererde . . . . *eine halbe Unze.*
Löse sie in *vier Unzen*
destillirtem Wasser.
Die filtrirte Lösung bewahre.

30. Natrum carbonicum solutum. Kohlensaure Natronlösung.

℞

Gereinigtes krystallisirtes kohlensaures Natron *eine Unze.*
Löse es in *vier Unzen*
destillirtem Wasser.
Die filtrirte Lösung bewahre auf.

31. Natrum phosphoricum solutum. Phosphorsaure Natronlösung.

℞

Phosphorsaures Natron . . . . . *eine Unze.*
Löse es in *vier Unzen*
destillirtem Wasser.
Die filtrirte Lösung bewahre.

32. Plumbum aceticum solutum. Essigsaure Bleioxydlösung.

℞

Gereinigtes essigsaures Bleioxyd . . *eine halbe Unze.*
Destillirtes Wasser . . . . . *vier Unzen.*
Die filtrirte Lösung bewahre.

33. Spiritus vini rectificatissimus. Höchst rectificirter Weingeist.

34. Zincum depuratum. Gereinigtes Zink.

Zum Reagentienapparat gehören noch:

Mehrere Proberöhrchen von Glas, mindestens 24.
Ein Löthrohr.
Kleine Glastrichter.
Ein Platinblech.
Der Marsh'sche Apparat.
Weisses Filtrirpapier.
Eine Weingeistlampe.

Oesterreichisches Medicinalgewicht.

	Pfund	Halbes Pfund	Unze	Halbe Unze	Drachme	Halbe Drachme	Scrupel	Halber Scrupel	Gran
Gran . .	—	—	—	–	—	—	—	—	1
Halb. Scrupel	—	—	—	—	—	—	—	1	10
Scrupel .	—	—	—	—	—	—	1	2	20
Halbe Drach.	—	—	—	—	—	1	1½	3	30
Drachme .	—	—	—	—	1	2	3	6	60
Halbe Unze	—	—	—	1	4	8	12	24	240
Unze . .	—	—	1	2	8	16	24	48	480
Halbes Pfund	—	1	6	12	48	96	144	288	2880
Pfund . .	1	2	12	24	96	192	288	576	5760

Das österreichische Medicinalpfund entspricht ¾ des österreichischen Handelspfundes.

Die österreichische Maass destillirtes Wasser entspricht 40 Unzen des Medicinalgewichtes.

Die österreichische Maass höchst rectificirter Weingeist entspricht 32 Unzen des Medicinalgewichtes.

Reductionstabelle

der verschiedenen Medicinalgewichte auf das französische Grammen- oder sogenannte Decimalgewicht sowohl, als auch auf das österreichische Medicinalgewicht.

In	Ein Pfund	Eine Unze	Eine Drachme	Ein Scrupel	Ein Gran	Ein Scrupel enthält Grane	Ein Gramme entspricht Granen	Eine Unze entspricht österreichischen Granen
	entspricht Grammen							
Baden	357·780	29·815	3·727	1·262	0·0621	20	16·099	408·8
Baiern	360·000	30·000	3·750	1·250	0·0625	20	16·000	411·4
Dänemark .	357·669	29·805	3·725	1·241	0·0620	20	16·116	408·7
England*) . .	373·244	31·003	3·875	1·291	0·0645	20	15·431	425·1
Frankreich . .	375·000	31·250	3·906	1·302	0·0651	20	15·360	428·5
Hessen	357·664	29·805	3·725	1·241	0·0620	20	16·116	408·7
Holland und Belgien . . .	375·000	31·250	3.906	1·302	0·0651	20	15·360	428·5
Nürnberger Medicinalgewicht, gültig in mehreren Städten Deutschlands, in Russland und in der Schweiz . . .	357·954	29·829	3·728	1·242	0·0621	20	16·103	409·0
Oesterreich .	420·009	33.007	4·376	1·459	0·0729	20	13·714	480·0
Portugal . . .	344·160	28·680	3·585	1·195	0·0494	24	20·081	393·3
Preussen . .	350·783	29·232	3·654	1·218	0·0604	20	16·420	400·8
Rom	339·191	28·266	3·533	1·178	0·0490	24	20·373	387·6
Sardinien . . .	331·961	27·663	3·458	1·153	0·0480	24	20·815	379·3
Schweden . .	356·437	29·703	3·714	1·238	0·0619	20	16·155	407·3
Sicilien**) . .	320·761	26·730	3·673	0·891	0·0445	20	22·446	366·5
Spanien . . .	344·822	28·735	3·592	1·197	0·0499	24	20·081	394·0

*) Die Engländer pflegen die Flüssigkeitsmengen nicht zu wägen, sondern zu messen. Das als Einheit angenommene Maass heisst Gallone und fasst 4·543 Litres. Im pharmaceutischen Gebrauche steht die alte Gallone, die den Namen Congius führt.

Ein Congius (Gallone) besteht aus 8 Octarien und fasst 3785 Grammen destillirtes Wasser.
Ein Octarius (Pinte) besteht aus 20 Fluiduncen und fasst 473 „ „ „
Ein Fluidunce besteht aus 8 Fluiddrachmen und fasst 24 „ „ „
Eine Fluiddrachme enthält 60 Minima und fasst . . . 3 „ „ „
Ein Minimum entspricht ungefähr einem Tropfen und fasst 0·05 „ „ „

**) Die sicilische Unze besteht aus 10 Drachmen.

Vergleichende Uebersicht

des französischen Gewichtes und Maasses mit dem österreichischen Medicinalgewichte und Flüssigkeitsmaasse.

Es entspricht	Granen oder	Unzen.	Drachmen.	Granen.
Ein Milligramme . . .	0·013714	—	—	1/75
„ Centigramme . . .	0·13714	—	—	1/7
„ Decigramme . . .	1·3714	—	—	1 3/8
„ Gramme	13·714	—	—	13 7/10
„ Decagramme . . .	137·14	—	2	17 1/7
„ Hectogramme . . .	1371·4	2	6	51 2/5
„ Kilogramme . . .	13714·0	28	4	34
„ Myriagramme . . .	137140·0	285	5	40

Ein Millilitre	entspricht	0·000706	österreichischen	Maass.
„ Centilitre	„	0.00706	„	„
„ Decilitre	„	0·0706	„	„
„ Litre*)	„	0·706	„	„
„ Decalitre	„	7·06	„	„
„ Hectolitre	„	70·6	„	„
„ Kilolitre	„	706·9	„	„
„ Myrialitre	„	7069·1	„	„

Eine Pinte entspricht 0·931 Litre und besteht aus 2 Chopinen (Schoppen).

Eine Chopine oder Setier entspricht 0·466 Litre und besteht aus 2 Demisetier (halben Schoppen).

Ein Demisetier entspricht 0·233 Litre und besteht aus 2 Poissons (Kannen).

Ein Poisson „ 0·116 „ „ „ „ 4 Roquilles (Spitzglässchen).

Ein Roquille „ 0·029 „ „ „ „

*) Ein Litre fasst 1000 Grammen destillirtes Wasser bei 4° C.

Vergleichende Uebersicht

der für die flüssigen Arzeneien vorgeschriebenen specifischen Gewichte mit jenen, die in der Pharmacopöe vom Jahre 1836 bestimmt waren.

Temperatur: + 12 — 15° C.

	Pharmacopöe	
	1854	**1836**
Acidum aceticum concentratissimum	1·063—1·070	1·070
„ „ concentratum crudum	1·040	—
„ „ „ purum	1·040	1·030
„ hydrochloricum concentratum crudum	1·160	—
„ „ „ purum	1·120	1·200
„ „ dilutum purum	1·060	1·070
„ nitricum concentratum purum	1·300	1·450
„ „ crudum	1·350	—
„ „ dilutum purum	1·140	1·170
„ phosphoricum purum	1·130	1·050
„ sulfuricum anglicanum	1·840—1·845	—
„ „ concentratum rectificatum	1·845	1·840
„ „ rectificatum dilutum	1·090	1·090
Aether aceticus	0·890	0·905
„ crudus	0·730	—
„ depuratus	0·730	0·745
Ammonia pura liquida	0·960	0·910
Ammonium aceticum solutum concentratum	1·050	1·050
„ „ „ dilutum	1·010	1·010
„ carbonicum pyro-oleosum solutum	1·060	1·060
„ succinicum „ „ „	1·080	—
Chloroformium	1·490	—
Kali aceticum solutum	1·200	1·200
„ carbonicum purum solutum	1·330	1·270
Spiritus Aetheris	0·815	0·835
„ „ chlorati	0·830—0·840	—
„ „ nitrici	0·830	0·850
„ Vini rectificatissimus	0·8336	0·830
„ „ rectificatus	0·8636	0·850
„ „ „ dilutus	0·9131	0·910

Verzeichniss

der Gewichtsmenge von in Wasser löslichen Körpern, die eine Unze destillirtes Wasser bei 10—15° C. aufgelöst erhalten kann.

Eine Unze destillirtes Wasser löst auf von	Unzen	Drachmen	Grane
Acidum benzoicum	—	—	2·4
„ boracicum	—	—	19
„ citricum	1	2	40
„ gallicum	—	—	5
„ succinicum	—	—	19
„ tartaricum	1	6	—
Alumen crudum	—	—	27
Ammonium carbonicum siccum	—	2	40
Ammonium chloratum depuratum	—	3	—
Ammonium chloratum ferratum	—	2	40
Argentum nitricum crystallisatum	1	—	—
Arsenicum album	—	—	19
Atropinum	—	—	1·6
Baryum chloratum	—	3	—
Chininum sulfuricum	—	—	0·6
Cinchoninum sulfuricum	—	—	8
Cuprum aceticum	—	—	35·5
Cuprum sulfuricum crystallisatum	—	2	40
Cuprum sulfuricum ammoniatum	—	5	20
Ferrum lacticum	—	—	16
Ferrum sulfuricum oxydulatum	—	4	—
Hydrargyrum bichloratum corrosivum	—	—	26 6
Jodum purum	—	—	0·07
Kali bichromicum	—	—	48
Kali carbonicum purum	1	1	—
Kali chloricum	—	—	29
Kali natronato tartaricum	—	4	—
Kali nitricum	—	2	—
Kali stibiato tartaricum	—	—	32
Kali sulfuricum	—	—	48
Kali tartaricum acidum	—	—	2·5
Kali tartaricum boraxatum	1	—	—
Kali tartaricum neutrum	1	—	—
Kali ferrato cyanatum flavum	—	2	—
Kalium jodatum	1	2	—
„ sulfuratum	—	4	—
Magnesia sulfurica	—	4	—
Mannitum	—	1	36
Morphium hydrochloricum	—	—	30
Morphium purum	—	—	0·5
Natrium chloratum	—	3	—
Natrum aceticum	—	2	40
„ bicarbonicum	—	—	37
„ boracicum	—	—	40
„ carbonicum	—	4	—
„ nitricum	—	4	—
„ phosphoricum	—	2	—
„ sulfuricum	—	4	—
Plumbum aceticum depuratum	—	5	20
Salicinum	—	1	26
Strychninum purum	—	—	0·07
Zincum sulfuricum	—	4	—
„ valerianicum	—	1	36

Tabelle,

welche die Wassermenge angibt, die zu 100 Theilen Weingeist von verschiedenem Alcoholgehalt bei 12° R. beizumischen ist, um einen schwächeren Weingeist von bestimmtem Stärkegrad zu erhalten.

Grade des abzumischenden Weingeistes nach den Angaben der österreichischen Alcoholometerscale.	Zur Darstellung					
	des rectificirten verdünnten		des rectificirten		des höchst rectificirten	
	Weingeistes erfordern 100 Maass- oder Gewichtstheile Weingeist vom destillirten Wasser					
	Maasstheile.	Gewichtstheile.	Maasstheile.	Gewichtstheile.	Maasstheile.	Gewichtstheile.
75	26·45	30·14				
76	28·24	32·28				
77	30·04	34·43				
78	31·83	36·59				
79	33·62	38·77				
80	35·42	40·97				
81	37·22	43·19	1·36	1·58		
82	39·02	45·44	2·72	3·17		
83	40·83	47·71	4·09	4·78		
84	42·65	50·00	5·46	6·41		
85	44·47	52·32	6·84	8·05		
86	46·30	54·65	8·22	9·70		
87	48·12	57·01	9·60	11·38		
88	49·95	59·40	11·00	13·08		
89	51·79	61·83	12·41	14.80		
90	53·64	64·29	13·81	16·54		
91	55·50	66·78	15·22	18·31	1·26	1·52
92	57·36	69·31	16.64	20·10	2·52	3·05
93	59·24	71·87	18·07	21·92	3·80	4·61
94	61·12	74·48	19·51	23·77	5·09	6·20
95	63·01	77·14	20·96	25·65	6·39	7·82

Tabelle.

welche die Reduction der Aracometergrade von Baumé, Cartier und Beck auf specifische Gewichte angibt. Temperatur bei 12·5 C.

A. Für Flüssigkeiten, die schwerer sind als Wasser.

Grade.	Den Baumé'schen Graden entsprechen die spec. Gewichte.	Den Beck'schen Graden entsprechen die spec. Gewichte.	Grade.	Den Baumé'schen Graden entsprechen die spec. Gewichte.	Den Beck'schen Graden entsprechen die spec. Gewichte.
0	1·000	1·0000	39	1·386	1·2977
1	1 007	1·0059	40	1·400	1·3077
2	1·014	1·0119	41	1·414	1·3178
3	1·022	1·0118	42	1·429	1·3281
4	1·029	1·0241	43	1 443	1·3386
5	1·037	1·0303	44	1·458	1·3492
6	1·045	1·0366	45	1·474	1·3600
7	1·053	1·0429	46	1·489	1·3710
8	1·061	1·0494	47	1·505	1·3821
9	1·069	1·0559	48	1·522	1·3934
10	1·077	1·0625	49	1·538	1·4050
11	1·085	1·0692	50	1·556	1·4167
12	1·094	1·0759	51	1·573	1·4286
13	1·023	1·0828	52	1·591	1·4407
14	1·111	1·0897	53	1·609	1·4530
15	1·120	1·0968	54	1·628	1·4655
16	1·129	1·1039	55	1·647	1·4783
17	1·138	1·1111	56	1·667	1·4912
18	1·148	1·1184	57	1·687	1·5044
19	1·157	1·1258	58	1·707	1·5179
20	1·167	1·1333	59	1·729	1·5315
21	1·176	1·1409	60	1·750	1·5454
22	1·186	1·1486	61	1·772	1·5596
23	1·197	1·1565	62	1·795	1·5741
24	1·207	1·1644	63	1·818	1·5888
25	1·217	1·1724	64	1·842	1·6038
26	1·228	1·1806	65	1·867	1·6190
27	1·239	1·1888	66	1·892	1·6346
28	1·250	1·1972	67	1·918	1·6505
29	1·261	1·2057	68	1·945	1·6667
30	1·273	1·2143	69	1·972	1·6832
31	1·284	1·2230	70	2·000	1·7000
32	1·296	1·2319	71	—	1·7172
33	1·308	1·2408	72	—	1·7347
34	1·320	1·2500	73	—	1·7526
35	1·333	1·2593	74	—	1·7708
36	1·346	1·2687	75	—	1·7895
37	1·359	1·2782	76	—	1·8085
38	1·373	1·2879			

B. Für Flüssigkeiten, die leichter sind, als Wasser.

Grade.	Baumé's Graden entsprechende spec. Gew.	Cartier's Graden entsprechende spec. Gew.	Beck's Graden entsprechende spec. Gew.	Grade.	Baumé's Graden entsprechende spec. Gew.	Cartier's Graden entsprechende spec. Gew.	Beck's Graden entsprechende spec. Gew.
0	—	—	1·0000	31	0·870	0 865	0·8457
1	—	—	0·9941	32	0·864	0·859	0·8415
2	—	—	0·9883	33	0·859	0·853	0·8374
3	—	—	0·9826	34	0·854	0·848	0·8333
4	—	—	0·9770	35	0·849	0·842	0·8292
5	—	—	0.9714	36	0·844	0·837	0·8252
6	—	—	0·9659	37	0·838	0·831	0·8212
7	—	—	0·9604	38	0·833	0·826	0·8173
8	—	—	0·9550	39	0·829	0·821	0·8133
9	—	—	0·9497	40	0·824	0·815	0·8095
10	1·000	—	0·9444	41	0·819	0·810	0·8061
11	0·993	1·0000	0·9392	42	0·814	0·805	0·8018
12	0·986	0·992	0·9340	43	0·809	0·800	0·7981
13	0·979	0·985	0·9289	44	0·802	—	0·7944
14	0·972	0·977	0·9239	45	0·800	—	0·7907
15	9·966	9·970	0·9189	46	0·796	—	0·7871
16	0·959	0·962	0·9139	47	0·791	—	0·7834
17	0·952	0·955	0·9090	48	0·787	—	0·7799
18	0·946	0·948	0·9042	49	0·782	—	0·7763
19	0·940	0·941	0·8994	50	0·778	—	0·7727
20	0·933	0·934	0·8947	51	0·773	—	0·7692
21	0·927	0·928	0·8900	52	0·769	—	0·7658
22	0·921	0·921	0·8854	53	0·765	—	0 7623
23	0·915	0·914	0·8808	54	0.760	—	0·7589
24	0·909	0 908	0·8762	55	0·756	—	0·7556
25	0·903	0·901	0·8717	56	0·752	—	0·7522
26	0·898	0·895	0·8673	57	0·748	—	0·7489
27	0·892	0·889	0·8629	58	0 744	—	0·7456
28	0·886	0·883	0·8585	59	0 739	—	0·7423
29	0·881	0·877	0 8542	60	0·735	—	0·7391
30	0·875	0·871	0·8500				

Tabelle,

welche die Menge von wasserfreier Säure und Säurehydrat angibt, die 100 Theile wässeriger Schwefelsäure, deren spec. Gewicht bei 15 ° C. zu bestimmen ist, enthalten.

Nach Ure.			Nach Bineau.		
Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.
1·8485	81·54	100	1·842	81·6	100
1·8475	80·72	99	—	—	—
1·8460	79·90	98	—	—	—
1·8439	79·09	97	—	—	—
1·8410	78·28	96	—	—	—
1·8376	77·40	95	1.837	77·1	94·5
1·8336	76·65	94	—	—	—
1·8290	75·83	93	1·830	74·9	91·8
1·8233	75·02	92	—	—	—
1·8179	74·20	91	1·819	73·0	89·5
1·8115	73·39	90	—	—	—
1·8043	72·57	89	—	—	—
1·7962	71·75	88	1·796	70·4	86·3
1·7870	70·94	87	—	—	—
1·7794	70·12	86	—	—	—
1·7673	69·31	85	1·774	68·5	83·9
1·7570	68·49	84	—	—	—
1·7465	67·68	83	1·753	66·7	81.7
1·7360	66·86	82	—	—	—
1·7245	66 05	81	1·732	65·1	79·8
1·7120	65·23	80	1·711	63.6	78·0
1·6993	64·42	79	1·691	62·3	76·3
1·6870	63·60	78	—	—	—
1·6750	62·78	77	1·671	61·0	74·7
1·6630	61·97	76	—	—	—
1·6520	61·15	75	1·652	59·7	73·2
1·6415	60·24	74	—	—	—
1·6321	59·55	73	1·634	58·4	71·6
1·6204	58.71	72	—	—	—
1·6090	57·89	71	1·615	57·1	70.0
1·5975	57·08	70	1·597	55·8	68·4
1·5868	56·26	69	—	—	—
1·5760	55·45	68	1·580	54·6	—
1·5648	54·63	67	1·563	53·4	65·4
1·5503	53·82	66	—	—	—

Nach Ure.			Nach Bineau.		
Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.
1·5390	53·00	65	1·546	52·2	63·9
1·5280	52·18	64	1·530	51·1	62·6
1·5170	51·37	63	1·514	50·0	61·1
1·5066	50·55	62	—	—	—
1·4960	49·74	61	1·498	48·7	59·6
1·4860	48·92	60	—	—	—
1·4760	48·11	59	1·483	47·5	58·2
1·4660	47·29	58	1·468	46·4	56·9
1·4560	46·58	57	1·453	45·2	55·4
1·4460	45·68	56	—	—	—
1·4360	44·85	55	1·438	44·1	54·0
1·4265	44·03	54	—	—	—
1·4170	43·22	53	1·424	42·9	52·5
1·4073	42·40	52	1·410	41·8	51·2
1·3977	41·58	51	1·397	40·7	49·9
1·3884	40·77	50	—	—	—
1.3788	39·95	49	1·383	39·5	48·4
1·3697	39·14	48	1·370	38·3	46·9
1·3612	38·32	47	—	—	—
1·3530	37·51	46	1·357	37·2	45·4
1·3440	36·69	45	1·345	36·2	44·3
1·3345	35·88	44	1·332	35·1	43·0
1·3255	35·06	43	1·320	34.0	41·6
1·3165	34·25	42	—	—	—
1·3080	33·43	41	—	—	—
1·2999	32·61	40	—	—	—
1·2913	31·80	39	1·296	31·8	38·9
1·2826	30·98	38	—	—	—
1·2740	30·17	37	—	—	—
1·2654	29·35	36	1·262	28·4	34·8
1·2572	28·54	35	—	—	—
1·2490	27·72	34	—	—	—
1·2409	26·91	33	—	—	—
1·2334	26·09	32	—	—	—
1·2260	25·28	31	—	—	—
1·2184	24·46	30	—	—	—
1·2108	23·65	29	—	—	—
1·2032	22·83	28	1·209	23·1	28·3
1·1956	22·01	27	—	—	—
1·1876	21·20	26	—	—	—
1·1792	20·38	25	—	—	—

Nach Ure.			Nach Bineau.		
Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.
1·1706	19·57	24	—	—	—
1·1626	18·75	23	1·161	18·3	22·4
1·1549	17·94	22	—	—	—
1·1480	17·12	21	—	—	—
1·1410	16·53	20	—	—	—
1·1330	15·49	19	—	—	—
1·1246	14·68	18	—	—	—
1·1165	13·86	17	1·116	13·3	16·3
1·1090	13·05	16	—	—	—
1·1019	12·23	15	—	—	—
1·0953	11·41	14	—	—	—
1·0887	10·60	13	—	—	—
1·0809	9·78	12	—	—	—
1.0743	8·97	11	1·075	8·9	10·9
1·0682	8·15	10	—	—	—
1·0614	7·34	9	—	—	—
1·0544	6·52	8	—	—	—
1·0477	5·71	7	—	—	—
1·0405	4·89	6	—	—	—
1·0336	4·08	5	1·036	4·5	5·4
1·0268	3·26	4	—	—	—
1·0206	2·46	3	—	—	—
2·0140	1·63	2	—	—	—
1·0074	0·81	1	—	—	—

Tabelle,

welche die Menge Ammoniakgas angibt, die 100 Theile Ammoniakflüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 15° C. zu erforschen ist, enthalten.

Spec. Gewicht.	Ammoniakgas.	Spec. Gewicht.	Ammoniakgas.	Spec. Gewicht.	Ammoniakgas.
0·8194	27·940	0·9177	21·200	0·9564	10·600
0·8937	27·633	0·9227	19·875	0·9614	9·275
0 8967	27·038	0·9275	18 550	0·9662	7·950
0·8983	26·751	0·9320	17·225	0·9716	6·625
0·9000	26·500	0·9362	15·900	0·9768	5·500
0·9045	25·175	0·9410	14·575	0·9828	3·975
0·9090	23·850	0·9455	13·250	0 9887	2·650
0·9133	22 525	0·9510	11·925	0·9945	1·325

Tabelle.

welche den Gehalt an Chlorwasserstoffgas angibt, welchen 100 Theile Chlorwasserstoffsäure, deren Gewicht bei 10° C. zu erforschen ist, enthalten.

Nach Ure.					
Spec. Gewicht.	Chlorwasserstoffgas.	Spec. Gewicht.	Chlorwasserstoffgas.	Spec. Gewicht.	Chlorwasserstoffgas.
1·2000	40·777	1·1349	27·321	1·0657	13·456
1·1982	40·369	1·1328	26·913	1·0637	13·049
1·1964	39·961	1·1308	26·505	1·0617	12·641
1·1946	39·554	1·1287	26·098	1·0597	12·223
1·1928	39·146	1·1267	25·690	1·0577	11·825
1·1910	38·738	1·1247	25·282	1·0557	11·418
1·1893	38·330	1·1226	24·874	1·0537	11·010
1·1875	37·923	1·1206	24·466	1 0517	10·602
1·1857	37·516	1·1185	24·058	1 0497	10·194
1·1846	37·108	1·1164	23·650	1·0477	9·786
1·1822	36·700	1·1143	23·242	1·0457	9·379
1·1802	36·292	1·1123	22·835	1·0437	8·971
1.1782	35·884	1.1102	22·426	1·0417	8·563
1·1762	35·476	1·1082	22·019	1·0397	8·155
1·1741	35·068	1·1061	21·611	1·0377	7·747
1·1721	34·666	1·1041	21·203	1·0357	7·340
1·1701	34·252	1·1020	20·796	1·0337	6·932
1·1681	33·845	1·0000	20·388	1·0318	6·524
1·1661	33·437	1·0980	19·980	1·0298	6·116
1·1641	33·029	1 0960	19·572	1·0279	5·709
1·1620	32 621	1·0939	19·165	1·0259	5·301
1·1599	32·213	1·0919	18·757	1·0239	4·893
1·1578	31·805	1·0899	18·349	1·0220	4·486
1·1557	31·398	1·0879	17·941	1·0200	4·078
1·1537	30·990	1·0859	17·534	1·0180	3·670
1·1515	30·582	1·0838	17·126	1·0160	3·262
1·1494	30·194	1·1818	16·718	1·0140	2·854
1·1473	29·767	1·0798	16·310	1·0120	2·447
1·1452	29·359	1·0778	15·902	1·0100	2·039
1·1431	28·951	1·0758	15·491	1·0080	1·631
1·1410	28·544	1·0738	15·087	1·0060	1·124
1·1389	28.136	1·0718	14·679	1·0040	0·816
1·1369	27·728	1·0697	14·271	1·0020	0·408
		1·0677	13·863		

Tabelle,

welche die Menge wasserfreier Säure angibt, die 100 Theile Salpetersäure, deren spec. Gewicht bei 15° C. zu bestimmen ist, enthalten.

Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.
1·500	79·7	1·383	53·4	1·189	26·3
1·498	78·9	1·378	52·6	1·183	25·5
1·496	78·1	1·373	51·8	1·177	24·7
1·494	77·3	1·368	51·1	1·171	23·9
1·491	76·5	1 363	50·2	1·165	23·1
1·488	75·7	1·358	49·4	1·159	22·3
1·485	74·9	1·353	48·6	1·153	21·5
1·482	74·1	1 348	47·9	1·146	20·7
1·479	73·3	1·343	47·0	1·140	19·9
1·476	72·5	1·338	46·2	1·134	19·1
1·473	71·7	1·332	45·4	1·129	18·3
1.470	70·9	1·327	44·6	1·123	17·5
1·467	70·1	1·322	43·8	1·117	16·7
1·464	69·3	1·316	43·0	1·111	15·9
1·460	68·5	1·311	42·2	1·105	15·1
1·457	67·7	1·306	41·4	1·099	14·3
1·453	66·9	1·300	40·4	1·093	13.5
1·450	66·1	1·295	39·8	1·088	12·7
1·446	65·3	1·289	39·0	1·082	11·9
1·442	64·5	1·283	38·3	1·076	11·2
1·439	63·8	1·276	37·5	1·071	10·4
1·435	63·0	1·270	36·7	1·065	9·6
1·431	62·2	1·264	35·9	1·059	8·8
1·427	61·4	1·258	35·1	1·054	8·0
1·423	60·6	1·252	34·3	1·048	7·2
1·419	59·8	1·246	33·5	1·043	6·4
1·415	59·0	1·240	32 7	1·037	5·6
1·411	58·2	1·234	31·9	1·032	4·8
1·406	57·4	1·228	31·1	1·027	4·0
1·402	56 6	1·221	30·3	1·021	3·2
1·398	55·8	1·215	29·5	1·016	2·4
1·394	55·0	1·208	28·7	1·011	1·6
1·388	54·2	1·202	27·9	1·005	0·8
		1·196	27·1		

Tabellarische Uebersicht

der vorzüglichsten giftig wirkenden Stoffe und der Haupt- und stellvertretenden Mittel dagegen.

Giftig wirkende Stoffe.	Hauptmittel dagegen.	Stellvertretende Mittel dagegen.
Aetz- und kohlensaure Alkalien.	Weinsäurelösung.	Essig, Citronensaft, Oelmixturen.
Antimonpräparate, insbesonders Brechweinstein.	Tanin.	Decocte von Galläpfeln, Eichenrinde, China, Tormentilla.
Arsenikpräparate.	Magnesiamilch, Eisenoxydhydrat.	Dünne Kalkmilch, Kalkwasser, schleimige und ölige Getränke, Eiweisslösungen.
Blausäure und blausäurehältige Wässer.	Chlorwasser (Aq. Chlori), Bleichkalklösung, 1 Drachme Bleichkalk mit 10 Tropfen Salzsäure und 6 Unzen Wasser.	Gleichzeitig kalte Begiessungen.
Bleisalze.	Schwefelsaure Alkalien, Bittersalz.	Kochsalz, gerbstoffhältige Mittel.
Brom.	Magnesiamilch, Stärkekleister.	Mehlbrei.
Chlordämpfe.	Alcohol mit Zucker innerlich; Alcohol einathmen.	Geistige Getränke.
Chromsaure Salze.	Dünner Brei aus Zuckersyrup und Eisenfeile.	Zuckerwasser, Milch, schleimige Decocte.
Jod und Jodpräparate.	Magnesiamilch, Stärkekleister.	Mehlbrei.
Kalksalze.	Schwefelsaures Natron oder schwefelsaure Bittererde.	Kohlensaures Natron, schleimige und ölige Mixturen.
Aetzkalk.	Zuckersyrup.	
Kohlenoxyd und Kohlensäure.	Hirschhornsalz u. dgl. als Riechmittel.	Kalte Begiessungen.
Kreosot.	Eiweisslösung.	Schleimige Getränke.
Kupfersalze.	Inniges Gemenge von 7 Theilen angefeuchteter Eisenfeile und 4 Theilen Schwefelblumen.	Magnesiamilch mit Milchzucker, Molken und Eiweisslösungen.

Giftig wirkende Stoffe.	Hauptmittel dagegen.	Stellvertretende Mittel dagegen.
Mineralsäuren.	Magnesiamilch.	Zuckersyrup, ölige und schleimige Getränke.
Pflanzengifte.		
a) Scharfe	Chlorwasser, Bleichkalklösung. Brechmittel	Bei den scharfen: Schleimige Getränke.
b) Narcotische, wie Opium, Belladonna, Hyoscyamus, Stramonium u. s. w.	bei dem narcotischen nebstdem starke Riechmittel und Hautreize.	Bei den narcotischen: Kaffee, gerbstoffhältige Decocte.
Phosphor.	Mischung von 1 Theil Magnesiamilch mit 6 Theilen Chlorwasser.	
Quecksilbersalze.	Wie bei Kupfersalzen.	Eiweisslösungen, Milch.
Silberpräparate.	Kochsalz.	Milch, eiweisshältige und schleimige Getränke,
Zinksalze.	Tanin.	Gerbstoffhältige Decocte, Eiweisslösungen.
Zinnsalze.	Magnesiamilch.	Eiweiss, Milch.

Verzeichniss

der Medicamente, welche unter der besonderen Sperre des Apothekervorstandes oder seines Stellvertreters aufzubewahren sind.

Acidum hydrocyanicum.
Arsenicum album.
Atropinum.
Pulvis Cosmii.
Solutio arsenicalis Fowleri.
Strychninum.
Strychninum nitricum.
Veratrinum.
Zincum cyanatum sine ferro.

Verzeichniss

der Medicamente, welche von den übrigen abgesperrt aufzubewahren sind.

Acidum hydrochloricum concentratum.
„ nitricum concentratum.
„ sulfuricum concentratum.
Aether.
„ aceticus.
Agaricus albus.
Aloe lucida.
Ammonia pura liquida.
Amygdalinum.
Aqua amygdalarum amararum concentrata.
Aqua Chlori.
„ Laurocerasi.
Argentum nitricum crystallisatum
„ „ fusum.
Aurum natronato chloratum.
Baryum chloratum.
Cantharides.
Chloroformium.
Cuprum aceticum crystallisatum.
„ chloratum ammoniacale solutum concentratum.
Cuprum chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solutum concentratum.
Cuprum subaceticum crudum.
„ sulfuricum.
„ „ ammoniatum.
Electuarium aromaticum cum Opio.
Euphorbium.
Extractum Aconiti.
„ Aloes.
„ Belladonnae.
„ Conii maculati.
Extracta Digitalis.
Extractum Elaterii.
„ Filicis maris.
Extracta Hyoscyami.
Extractum Lactucae.
„ Mezerei.
„ Nucis vomicae.
„ Opii.
Extractum Scillae.
„ Secalis cornuti.
Faba St. Ignatii.
Folia Belladonnae.
„ Digitalis.
„ Hyoscyami.
„ Stramonii.
„ Toxicodendri.
Frondes Sabinae.
Fructus Colocynthidis.
Gutti.
Herba Aconiti.
„ Belladonnae florida.
„ Conii maculate.
„ Gratiolae.
„ Lobeliae inflatae.
„ Pulegii.
Hydrargyrum bichloratum ammoniatum.
„ „ corrosivum.
„ bijodatum rubrum.
„ chloratum mito.
„ jodatum flavum.
„ oxydatum rubrum.
„ oxydulatum nigrum Hahnemanni.
Jodum.
Kali bichromicum crudum.
„ Stibiato tartaricum.
Kalium jodatum.
Kreosotum.
Liquor acidus Halleri.
Morphium.
„ aceticum.
„ hydrochloricum.
Nux vomica.
Oleum Crotonis Tiglii.
„ Hyoscyami seminum.
Opium.
Phosphorus.
Plumbum aceticum crudum.
„ „ depuratum.

Plumbum aceticum solutum.
„ „ basicum solutum.
Radix Belladonnae.
„ Gratiolae.
„ Hellebori nigri.
„ Jalappae.
„ Ipecacuanhae.
„ Veratri albi.
Resina Jalappae.
Scammonium.
Secale cornutum.
Semen Colchici.
„ Crotonis Tiglii.
„ Hyoscyami.
„ Sabadillae.
„ Strammonii.
Stibium chloratum solutum.
„ sulfuratum aurantiacum.
„ „ rubrum.
Tinctura Aloës.
Tinctura Belladonnae.
„ Cantharidum.
„ Colchici seminum.
„ Colocynthidum.
„ Digitalis purpureae.
„ Euphorbii.
„ Ipecacuanhae.
Tinctura Jodi.
„ Lobeliae inflatae.
„ Nucis vomicae.
„ Opii crocata.
„ „ simplex.
„ Pulsatillae.
„ Strammonii.
„ Thujae occidentalis.
Vinum Colchici.
„ stibiato tartaricum.
Zincum chloratum.
„ sulfuricum.
„ valerianicum.

BOSTON MEDICAL
JUN 1 1 1923

1. Acetum aromaticum.

Aromatischer Essig.

Acetum antisepticum, Acetum prophylacticum seu cardiacum, Acetum quatuor latronum. **(Pestessig).**

℞

Trockenes Wermuthkraut „ Rautenkraut Pfeffermünzblätter Rosmarinblätter Salbeiblätter	. . . *je sechs Drachmen.*
Lavendelblüthen	. . . . . *eine Unze.*
Engelwurzel Calmuswurzel Knoblauch Zimmtrinde Muscatnuss Gewürznelken	. . . . . *je eine Drachme.*
Gemeinen Essig	. . . . . *vier Pfund.*
Concentrirte Essigsäure	. . . . . *vier Unzen.*

Lasse das Gemisch in einem gut verschlossenen Glasgefässe drei Tage lang erweichen, dann füge zur stark ausgepressten Colatur

Campher . . . . . *drei Drachmen,*

welcher in

höchst rectificirtem Weingeist . . . . . *einer Unze*

gelöst ist.

Nach eintägigem Stehen filtrire.

Er sei klar und werde in gut verstopften Glasgefässen bewahrt.

Allgemeine Bemerkungen. Das Recept zu diesem Präparate ist der weit verbreiteten Vorschrift entlehnt, welche Henry und Guibourt dafür gegeben haben; es weicht wenig von dem der Pharm. austr. vom Jahre 1836 ab, es ist nämlich nur die Herb. Abrotani weggelassen, die Pfeffermünze statt der Krausemünze vorgeschrieben und die Macerationsdauer von 12 auf 4 Tage beschränkt worden. Die französische Pharmacopoe weicht gleichfalls nur wenig in den Gewichtsverhältnissen der Bestandtheile ab: sie nimmt vom Wermuth, Rosmarin, Salbei, Münze, Raute und Lavendel 60 Theile, vom Calmus, Zimmt, Gewürznelken, Muscatnuss und Knoblauch 8 Theile, vom Campher 15 Theile und lässt das Gemisch mit 60 Theilen Radicalessig und 4000 Theilen starkem Weinessig 15 Tage lang maceriren. Die preussische Pharmacopoe beschränkt die Zahl der Ingredienzen auf Rosmarin, Salbei, Pfeffermünzkraut $\overline{aa}$ zwei Unzen, Gewürznelken, Zittwer und Angelicawurzel $\overline{aa}$ eine halbe Unze, die mit 6 Pfund Essig 4 Tage macerirt werden. Ein von den übrigen Pharmacopoen ganz abweichendes Recept für den aromatischen Essig enthält die sächsische Pharmacopoe, nach welcher je 6 Drachmen von Rad. Angelicae, Zedoariae, Ennulae, Imperatoriae, flaved Cort. Citri; je eine Unze von Herb. Scordii und Salviae, und eine halbe Unze Baccae Juniperi mit 3 Pfund Essig angesetzt werden.

Besond. Erläuterung d. Verfahrens. Ueber die Bereitungsweise des Präparates nach der gegebenen Norm ist wohl kaum eine weitere Erörterung nöthig, es versteht sich wohl von selbst, dass die Ingredienzen verkleinert zur Anwendung kommen müssen, und dass zur Beförderung der Auflösung das Gemische wiederholt durchzuschütteln sei. Die Macerationszeit über 4 Tage auszudehnen hat keinen Zweck, es würde dadurch nur die Aufnahme der extractiven und schleimigen Pflanzenbestandtheile befördert und damit die Haltbarkeit des Präparates beeinträchtiget. Letztere hängt vorzüglich von der Beschaffenheit des angewandten Essigs ab. Mit Weingeistessig angesetzt hält sich der aromatische Essig jahrelang, mit Weinessig angesetzt steht er um so leichter ab, je schwächer jener ist und je mehr schleimige Stoffe er enthält. Der Zusatz von Weingeist kann die Auflösung des Camphers fördern, aber nicht die Haltbarkeit des Präparates auf die Dauer sichern, da er selbst der Umwandlung in Essigsäure unterliegt. Mehr gerechtfertigt, wiewohl bei Anwendung eines guten Weingeistessigs vollkommen entbehrlich, ist der Zusatz von Essigsäure, welche einerseits den erfrischenden Geruch des Präparates erhöht, anderseits dessen Haltbarkeit begünstiget. Um den aromatischen Essig vor dem Abstehen zu

schützen, hat man empfohlen, die ausgepresste Colatur vor dem Zusatz des Camphers der Wärme des Wasserbades auszusetzen, wodurch die eiweisartigen Stoffe in die unlösliche Modification übergeführt werden, in welcher sie der Zersetzung nicht so schnell unterliegen. Bei Anwendung eines schalen Essigs wird auch diese Vorsicht nichts helfen, die bei guter Beschaffenheit der Ingredienzen überflüssig ist.

Die Bestandtheile des aromatischen Essigs sind nebst Was- Bestandtheile
ser, Essigsäure und Campher insbesondere die ätherischen Oele, welche aus den Pflanzentheilen durch die Essigsäure ausgezogen wurden. Innerlich wird derselbe wohl nur selten gebraucht, äusserlich dient er als Waschmittel; der Volksglaube schreibt ihm eine grosse prophylactische Kraft gegen ansteckende Krankheiten zu. Seine häufigste Anwendung findet er als Räucherungsmittel in Krankenzimmern, wo er allerdings das Geruchsorgan des Kranken oder seiner Wärter auf kurze Zeit angenehm afficiren, keineswegs aber, wie es noch allgemeiner Glaube ist, die Luft zu verbessern vermag.

---

† 2. Acetum Colchici.

Zeitlosen Essig.

℞

Zerschnittene frische Zwiebelknollen der Zeitlosen *zwei Unzen.*
Gemeiner Essig . . . . . *ein Pfund.*

Macerire sie in einem Glasgefässe durch **drei Tage**, seihe die Flüssigkeit unter leichtem Auspressen ab und bewahre sie filtrirt auf.

Der Zeitlosen Essig wird nach der Vorschrift der Phar- Bestandtheile
macopoe aus den Zwiebelknollen des Colchicum autumnale bereitet, häufig dient auch der Samen zu dessen Darstellung; ersterer enthält seiner Hauptmasse nach Stärke, daneben findet sich Zucker, Harz, Oel und Fett, von organischen Säuren Gallussäure und Aepfelsäure; unter den Basen ist der Kalk vorherrschend, nebst ihm kommt auch ein organisches Alcali, das Colchicin, vor, ihm verdankt der Essig den bitteren Beigeschmack. Nach Stolze's Analyse enthält der im Herbste gegrabene Zwiebelknollen eine flüssige scharfe Substanz in grösserer Menge als der im März gegrabene, und übereinstimmend hiermit fand auch Schroff bei seinen Versuchen die im Herbst gesammelte Zwiebel wirksamer; es soll also diese zur Bereitung des

Zeitlosenessigs verwendet werden. Da die Zwiebel sich schwer trocknen lässt, und dabei eine wesentliche Veränderung erleidet, so ist mit Grund die Anwendung der frischen Zwiebel von der Pharmacopoe vorgeschrieben worden. Man setzt diesem Präparate häufig Weingeist zu, um dessen Haltbarkeit zu fördern, diese Beigabe ist bei guter Beschaffenheit des Weingeistessigs aus den im vorigen Artikel angeführten Gründen entbehrlich.

Im Vergleich mit den meisten übrigen Pharmacopoen, insbesondere der französischen, dänischen, hessischen, hannoveranischen, russischen und englischen enthält der nach der österr. Pharmacopoe dargestellte Zeitlosenessig die doppelte Menge an wirksamen Bestandtheilen. Die sächsische Pharmacopoe benützt den Samen, von dem 1 Unze mit 9 Unzen destillirtem Essig ausgezogen werden sollen.

---

3. Acetum crudum.

Gemeiner Essig.

***Acidum aceticum dilutum. Acetum venale. Acetum ex spiritu vini.* (Weingeistessig. Schnellessig).**

Für den pharmaceutischen Gebrauch ist der in den Essigfabriken aus Weingeist erzeugte Essig zu kaufen. Er soll farblos, von fremden Säuren, von scharfen Substanzen, von Metallen frei, und von solcher Stärke sein, dass zwei Unzen desselben durch zwei Drachmen krystallisirtes kohlensaures Natron vollständig neutralisirt werden.

Essigsorten. Je nach den verschiedenen Materialien, welche zur Essigerzeugung verwendet werden, und da sind: der Wein, das Bier, der Cyder, der Branntwein, endlich die Waschflüssigkeiten, welche bei der Stärke- und Zuckerfabrication abfallen, unterscheidet man mehrere Sorten Essig, die wohl insgesammt denselben Hauptbestandtheil — die Essigsäure — enthalten, aber durch die eigenthümlichen Nebenbestandtheile, wesentliche Verschiedenheiten, bezüglich des Geschmackes sowohl, als ihres übrigen Verhaltens zeigen. Den echten Weinessig zeichnet ein besonderes Aroma, der angenehme weinige Beigeschmack, ein grösserer Gehalt an Essigsäure und Weinstein aus, er unterscheidet sich von dem Weine, aus welchem er erzeugt wurde, wesentlich nur dadurch, dass an die Stelle seines Alcoholgehaltes eine entsprechende Menge Essigsäure getreten ist. Der Cideressig enthält Aepfel-

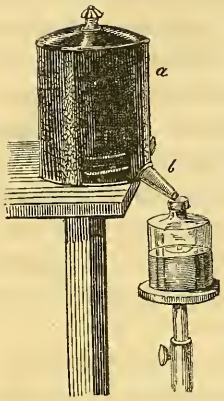
säure, im Bieressig finden sich phosphorsaure Salze, in beiden beträchtliche Mengen von Schleim und färbenden Extractivstoffen, welche das schnelle Abstehen dieser Essige veranlassen. Aus den Stärkewässern dargestellter Essig schäumt wegen seines Gehaltes an Eiweiss beim Kochen stark auf und steht leicht ab; er ist meist trübe. Aus zuckerhältigen Flüssigkeiten gewonnener Essig ist arm an nicht flüchtigen organischen Stoffen. Der Weingeistessig enthält ausser den Salzen des Brunnenwassers, welches zur Verdünnung des Weingeistes gedient hat, keine anderen Bestandtheile, aber eben desshalb widersteht er auch am besten der Verderbniss; bezüglich seines Gehaltes an Essigsäure kommt er dem Weinessig gleich, oder übertrifft ihn.

Aechter Weinessig ist gegenwärtig eine rare Handelswaare geworden. Man findet in den meisten Weinessigsiedereien Ständer zur Fabrication des Alcoholessigs, und sobald der Einkaufspreis des Weines dem Essigerzeuger nicht genügende Vortheile bietet, setzt er Alcoholessig mit Weinstein vermischt und mit gebranntem Zucker gefärbt in den Handel. Unter solchen Umständen ist es wohl gerechtfertigt, dass die neue Pharmacopoe den Weingeistessig, wie er ohne allen Zusatz aus den Schnellessigfabriken hervorgeht, für die Apotheken vorschreibt, wo er ohnehin bereits Eingang und Aufnahme gefunden hat. In der That eignet er sich zu pharmaceutischen Zwecken besser als jede andere Essigsorte, da durch ihn allein haltbare und gleichförmige Praeparate erzielt werden. Insbesondere muss hierzu auch bemerkt werden, dass die Weinessigerzeuger sich nicht auf die Umwandlung des Weines in Essig beschränken, sondern durch gewisse Zusätze, unter welchen scharfe Pflanzenstoffe und Honig eine grosse Rolle spielen, den Werth ihrer Waare zu erhöhen vermeinen. Legt man vom ärztlichen Standpunkte aus auf die Nebenbestandtheile des Weinessigs einen besonderen Werth und zieht man ihn desshalb allen übrigen Essigsorten vor, so möge man nicht übersehen, dass der Alcoholessig eine constante, der Weinessig dagegen je nach der Qualität der zur Essigerzeugung verwendeten Weine eine sowohl qualitativ als quantitativ höchst variable Zusammensetzung hat.

Bereitung d. Essigs i. Spitalers Kohlenständern.

Die Bereitung des Alcoholessigs ist gegenwärtig selbst im Kleinen auf eine sehr einfache, wenig Zeit und Mühe in Anspruch nehmende Art auszuführen. Die Umwandlung weingeistiger Flüssigkeiten in Essig beruht nämlich auf einer Oxydation des Alcohols, welcher aus $C_4 H_6 O_2$ besteht, zunächst 2 Aequivalente Sauerstoff aufnimmt, und

Fig. 1.



unter Bildung von 2 Aeq. Wasser in Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ übergeht; letzterer bindet aber 2 weitere Aequivalente Sauerstoff und wird Essigsäure. Um nun diesen Oxydationsprocess hervorzurufen, gibt man in ein Glasgefäss von der Fig. 1 dargestellten Form oder in dessen Ermanglung in eine grössere Flasche mit weitem Halse, dessen Seitenwand an einer Stelle nahe am Boden durchbohrt, und in dessen Bohrloch ein rechtwinklicht gebogenes Glasröhrchen eingepasst ist, grob gepulverte Buchenkohle, verstopft die Ausflussöffnung und übergiesst die Kohle mit sehr starkem Essig, so dass sie vollständig von der Flüssigkeit überdeckt ist. Nach etwa 8tägigem Stehen zapft man die überstehende Flüssigkeit ab, hat sie sehr viel an ihrem sauren Geschmack verloren, so ist es zu empfehlen, durch eine neue Portion starken Essig die Kohle vollständiger zu beizen. Man stellt hierauf den Apparat an einen Ort, dessen Temperatur 15—20° beträgt, schützt ihn durch eine passende Bedeckung, welche der Luft ungehinderten Zutritt gestattet, vor Staub, und trägt endlich in kleinen Portionen das Essiggut auf; dieses besteht aus Weingeist, der je nach seiner Stärke mit der 6—10fachen Volummenge Wasser verdünnt ist. Man giesse nie mehr Flüssigkeit auf, als eben hinreicht dass dieselbe in einem sehr dünnen Strahle oder noch besser tropfenweise abfliessen kann.

Die Oxydation des Alcohols erfolgt in einem solchen Ständer so rasch, dass meist schon nach einem zweimaligen Zurückgiessen das Essiggut vollständig durchsäuert ist. Mit einem Ständer von etwa 8 Mass Inhalt ist man ganz leicht im Stande täglich 1½—2 Mass Essig und darüber zu erzeugen. Giesst man rasch aufeinander grössere Mengen Flüssigkeit auf den Ständer, so wird die Kohle ausgelaugt und verliert ihre Wirksamkeit, dagegen wird diese gar nicht beeinträchtigt, wenn der Ständer selbst Wochen lang unbenützt bleibt; ja ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass wenn man nach grösseren Zeiträumen einige Tage mit dem Auftragen des Essiggutes aussetzt, der Ständer darnach wieder kräftiger auf dasselbe einwirkt. Bei Anwendung von klarem Weingeist und reinem Wasser erfolgt ein Abstehen des Essiggutes nicht, ausgenommen man hat die Essigbildung zu sehr forciren wollen. Nach längerem Ge-

brauche aber, etwa nach einem halben Jahre sintert nach und nach die Kohle zu immer cohaerenteren Klumpen zusammen, wird sehr mürbe und verliert etwa nach einem Jahre ihre Wirksamkeit, wesshalb sie dann mit frischgeglühter und ähnlich zubereiteter Kohle vertauscht werden muss. Bei höheren Wärmegraden 20—25°C erfolgt die Essigbildung allerdings rascher als bei niederern, indess geht sie auch bei einer Lufttemperatur von 12—15° noch ungestört vor sich.

Die im Vergleich zu den gewöhnlichen Ständern weit grössere Wirksamkeit der Spitaler'schen Essigbilder ist zwar vorzüglich auf Rechnung der bedeutenderen Oberfläche, über die sich das Essiggut verbreitet und auf die Porosität der Kohle zu setzen, durch welche diese ähnlich dem Platinschwamm ganz besonders die Eignung zur Hervorbringung der sogenannten katalytischen Processe erlangt, aber auf diese beiden Umstände allein stützt sich die Wirksamkeit des Essigbildners nicht; denn trägt man das Essiggut auf die ungebeizte Kohle auf, so erfolgt dessen Oxydation nur sehr langsam und höchst unvollständig, und entzieht man der gebeizten Kohle durch zu rasches Auftragen von stets neuen Portionen des Essiggutes die Säure, so verliert sie damit zugleich die Eigenschaft, die Umwandlung des Weingeistes in Essigsäure zu veranlassen. Es ist also auch für diese Ständer die Gegenwart eines gährungerregenden Körpers eine unabweisbare Bedingung, und in der That geht die Essigbildung in denselben desto besser vor sich, je vollständiger die Kohle mit Essigsäure gebeizt ist. Trägt man ein verdünntes Essiggut auf den Kohlenständer, setzt man demselben, nachdem es den Essigbildner passirt hatte, neuerdings eine entsprechende Portion Weingeist zu, und lässt dann dieses Gemisch abermals durch den Essigbildner gehen, so kann, wenn diese Manipulation einigemale wiederholt wird, ganz leicht Essig von der doppelten Stärke des gewöhnlichen, sogenannter Essigsprit, gewonnen werden.

Die vollständige Umwandlung des Alcohols in Essigsäure erfolgt übrigens in den Spitalerschen Ständern ebenso wenig, als in den gewöhnlichen Essigbildnern; meist erzeugen sich kleine Mengen von Essigäther, oft auch von Aldehyd, dem Mittelgliede, welches bei der Oxydation des Alcohols in Essigsäure auftritt. Nach den stoechiometrischen Berechnungen sollte 1 Aequivalent Alcohol (= 46 Gewichtstheile), ein Aequivalent (= 60 Gewichtstheile) Essigsäure liefern, diese Mengen werden aber practisch nie erhalten; immer geht ein ge-

ringer Antheil Alcohol durch Verdunstung verloren. In den Kohlenständern indess ist dieser Verlust nie so erheblich wie bei der gewöhnlichen Schnellessigfabrication, bei der theils wegen der höheren Temperatur der Essigstuben, theils wegen des stärkeren Luftzuges der in den Ständern selbst stattfindet, sowohl Essigsäure als Alcohol verflüchtigt wird.

2. in den gewöhnlichen Essigständern.

Die gewöhnliche Schnellessigfabrication, wie sie bei uns geübt wird, ist noch mit vielen Mängeln behaftet, die bestehenden practischen Einrichtungen sind theils wenig vortheilhaft angelegt, theils sind sie den Grundbedingungen zur Essigbildung nicht entsprechend. Ohne in das Detail der Schnellessigfabrication eingehen zu wollen, mögen hier nur die wesentlichen Mängel derselben berührt und die durch die Erfahrung erprobten Abänderungen angedeutet werden. Vor allem sind die fast allgemein bei uns noch üblichen Essigständer (Fig. 2 und 3

Fig. 2.

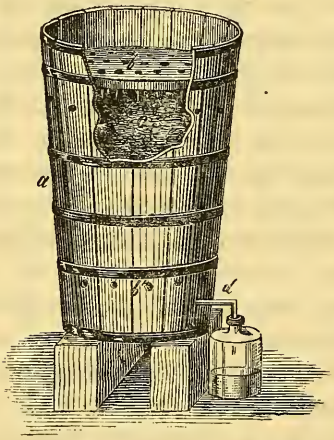
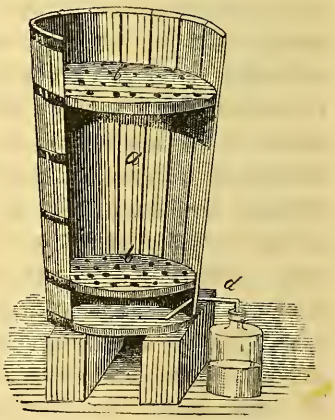


Fig. 3.

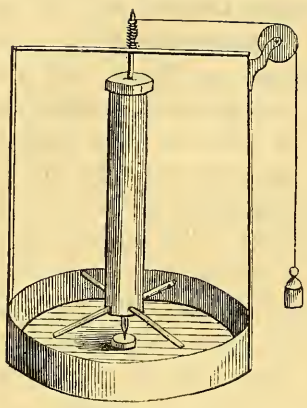


in zu kleinen Dimensionen angelegt, man gibt ihnen gewöhnlich eine Höhe von 6—8 und eine Breite von 4 Fuss; die englischen Essigständer sind unten 14, oben 15 Fuss weit und 13 Fuss hoch, abgesehen von der Ersparniss an Daubenholz, wird bei einer solchen Einrichtung auch Wärme erspart, da die Abkühlung in den grösseren Ständern um so vieles geringer wird, dass es gar nicht nöthig ist, die Essigstube besonders zu heitzen, es müsste nur die Lufttemperatur unter 10° sinken. Statt den gekräuselten Hobelspänen, womit die Ständer gefüllt werden, Fig. 2 *c*, wäre es zweckmässiger, in unregel-

mässige Gestalten geschnittene Holzklötzchen anzuwenden, welche im Verlaufe des Betriebes ihre Lage nicht ändern können, und für den Luftstrom bleibende und besser vertheilte Zwischenräume bilden. Um einen wirksamen Luftstrom in die Essigbildner zu führen, soll statt den nahe am unteren Siebboden seitlich angebrachten Bohrlöchern, Fig. 2 *b*, in der Mitte des Fassbodens ein hölzernes Rohr wasserdicht eingesetzt werden, welches beinahe unter den Siebboden Fig 3 *b* und jedenfalls 1—2 Zoll über dem heberförmigen Abzapfrohr *d* und mit einem brauseförmigen Ansatz endiget. Dagegen sollen die am oberen Siebboden angebrachten Luftröhren mehr an der Peripherie sich befinden, damit der Luftzug nicht ausschliesslich in der Mitte stattfindet, und ihre Lichtung muss zusammengenommen ebenso gross sein, wie die Weite der Eintrittsöffnung, denn nur dann geht im Ständer ein gehöriger Luftwechsel vor sich. Bei den gewöhnlich im Gebrauche stehenden Ständern ist ganz gegen alle Regeln der Ventilation, die Austrittsöffnung für die Luft oft um die Hälfte enger als die Eintrittsöffnung. Eine Vorrichtung zur Regulirung der Ventilation kann und soll an der Eintrittsöffnung angebracht werden, die Austrittsöffnungen dagegen sollen immer offen bleiben, da ja ohnehin durch sie nicht mehr Luft entweichen kann, als man unten einlässt. Endlich ist es vortheilhaft, die aus den Ständern entweichende sauerstoffarme Luft ins Freie zu leiten und sie nicht wieder in die Essigstube zurücktreten zu lassen, was eine viel raschere Ventilation der Stube nöthig macht, wodurch eine dem ungestörten Essigbildungsprozess nachtheilige Abkühlung des Raumes verursacht wird, nebstbei aber noch dadurch dem Fabrikanten Schaden erwächst, dass die vielfach grössere Menge Luft, welche zur Oxydation des Alcohols die Gradirfässer durchziehen muss, erheblichere Mengen Alcohol durch Verdunstung mit sich wegführt.

Eine der grössten practischen Schwierigkeiten bietet die möglichst gleichförmige Vertheilung des Essiggutes über die oberste Schichte der Holzspäne dar, in England besiegt man dieselbe dadurch, dass man durch ein im Kreise bewegtes Röhrenkreuz das Essiggut in höchst dünnen zu Tropfen zerstiebenden Strahlen auf den Ständer gelangen lässt, bei uns behilft man sich mit einem oberen, möglichst horizontal gestellten Siebboden, bei dem man jedoch sehr bedacht sein muss, dass die Flüssigkeit nicht blos an einzelnen Stellen desselben abfliesse, was eine sehr ungleiche Vertheilung des Essiggutes über die unterliegenden Späne, und somit eine unvollkommene Oxy-

Fig. 4.



dation desselben zur Folge hätte. Jedenfalls würde durch ein nach dem Princip des Segner'schen Rades construirtes Röhrensystem, das sich durch den rückwirkenden Druck der seitlich ausströmenden Flüssigkeit von selbst in eine kreisförmige Bewegung versetzt, dieser wichtigen Bedingung besser entsprochen. Fig. 4 gibt eine Andeutung von einem solchen Röhrensystem; an einem etwas weiteren, am obern Ende offenen, am unteren Ende geschlossenen, und um eine verticale Axe drehbaren Cylinder, sind nahe am Boden mehrere horizontale engere Röhren wie die Speichen eines Rades eingefügt, die mit dem Cylinder communiziren, an ihrem freien Ende verschlossen, dagegen seitlich mit sehr feinen Oeffnungen, die alle nach derselben Seite gerichtet sein müssen, versehen sind, wird in den weiteren Cylinder das Essiggut gegossen, so strömt es aus den seitlichen Oeffnungen der horizontalen Röhren im feinen Strahle aus, zugleich dreht sich das Röhrensystem in Folge des Druckes, welchen die Flüssigkeit auf die den Oeffnungen gegenüber befindlichen Gefässwände ausübt, in einer dem ausströmenden Wasserstrahle entgegengesetzten Richtung. Auf diese Weise wird das Essiggut auf der Oberfläche des unterstehenden Ständers ganz gleichförmig vertheilt, wenn anders die Oeffnungen an den horizontalen Speichen auf zweckentsprechende Art angebracht und vertheilt sind.

Essigmutter. Bei Anwendung von Weingeist und reinem Wasser findet die Bildung der sogenannten Essigmutter weder in den Kohlen- noch in den gewöhnlichen Essigständern statt, dagegen tritt dieselbe bei Verarbeitung eines Essiggutes, in welchem auch die kleberartigen und gummösen Substanzen, wie sie in Körnerfrüchten vorkommen, aufgelöst sind, gewöhnlich auf. R. Thomson (Annalen d. Chemie Bd. 83, pag. 89) schreibt diesen Pflanzengebilden eine wichtige Rolle bei der Essigproduction zu, er fand, dass durch die Essigmutter Zucker in Alcohol und weiter in Essigsäure verwandelt werde, er fand, dass die günstigsten Bedingungen für die Production von Essig aus Zucker durch die Einwirkung der Essigmutter dann eintreten, wenn in einem flachen Gefässe die Zuckerlösung sich befindet, wodurch die Pflanze

an die Oberfläche der Flüssigkeit und somit in nähere Berührung mit der Luft gebracht wird. Ist die Essigmutter auf dem Boden eines tiefen Gefässes befindlich, so schreitet der Prozess der Essigbildung langsamer fort. Die Essigmutter vermehrt sich mit grosser Schnelligkeit, wenn man sie in eine Lösung von reinem Zucker bringt. Thomson erwähnt, dass in England eine grosse Menge Essig jetzt gerade nur auf diesem Wege fabricirt wird. Diese Erfahrungen Thomsons sind besonders deshalb von Interesse, weil man bisher der Essigmutter der Meinung aller Practiker entgegen keinen begünstigenden Einfluss auf die Essigbildung zuerkannte und denselben blos auf Rechnung der Essigsäure brachte, welche in bedeutender Menge von der Essigmutter aufgesaugt wird. Für die Schnellessigfabrication kann indess von dieser die Essigbildung begünstigenden Wirkung der Essigmutter deshalb kein Nutzen gezogen werden, weil letztere die von den Kohlen oder Holzspänen gebildeten Zwischenräume ausfüllen und den regelmässigen Gang in den Gradirfässern hemmen würde, dagegen bietet sie für die ältere Productionsmethode viele Vortheile. Thomson erzeugte sich Essigmutter in grosser Menge, indem er 12 Pfund reinen Zucker in zwei Gallonen Wasser löste und dieser Lösung Hefe nebst einigen Brotkrumen zusetzte. Nach Verlauf von drei Monaten war ein sehr wohlschmeckender Essig entstanden, und am Boden des Gefässes eine grosse Menge einer gelatinösen aus Essigmutter bestehenden Masse abgelagert.

Stärke der verschiedenen Essigsorten.

Die verschiedenen Essigsorten enthalten wechselnde Mengen Essigsäure. Aus Abfällen der Bierbrauerei, aus Würze oder Malz bereitete Essige enthalten bis höchstens 5 Procent Essigsäure, im echten Wein- und Branntweinessig dagegen erhebt sich bisweilen die Menge der Essigsäure auf 10 Procent.

Es steht übrigens innerhalb gewisser Gränzen ganz in der Willkür des Fabrikanten, durch Zusatz von Branntwein zum Essiggute den Gehalt an Essigsäure zu vermehren. Der für den gewöhnlichen Bedarf entsprechende Essig hat in der Regel 5% Essigsäurehydrat, und einen solchen Essig schreiben in auffallender Uebereinstimmung sämmtliche Pharmacopoen zum arzneilichen Gebrauche vor.

Bestimmung des Stärkegrades.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes im Essig kann der Araeometer nicht benützt werden, einerseits weil die Unterschiede im specifischen Gewicht für ein Procent an der Araeometerscala als zu gering nicht angezeigt werden, anderseits, weil die Essige des Handels nicht reine Gemische von Wasser und Essigsäure sind, sondern noch

andere Bestandtheile enthalten, die das specifische Gewicht entweder erhöhen, wie z. B. die extractiven Materien, oder vermindern wie der Alcohol, Essigäther u. s. w. Aus diesen Gründen findet sich auch in keiner Pharmacopoe das specifische Gewicht, welches beiläufig zwischen 1·015 und 1·034 schwankt, angegeben, sondern es wird allgemein vorgeschrieben, dass der Essig so viel Säure enthalten müsse, dass zwei Unzen desselben eine Drachme kohlensaures Kali geradezu neutralisiren. Die neue österreichische Pharmacopoe hat eine dieser Quantität nahezu aequivalente Menge von kohlensaurem Natron als Prüfungsmittel vorgeschrieben, wie eine Vergleichung der Aequivalentenzahlen beider Salze ergibt; ein Aequivalent kohlensaures Kali wiegt 69·2, ein Aequivalent krystallisirtes kohlensaures Natron (Na; Co_2+10 aq.) 142·2, beide diese Zahlen verhalten sich aber nahezu wie 1 : 2 (streng genommen wie 1:2·05), es wird also durch zwei Drachmen krystallisirtes kohlensaures Natron dieselbe Säuremenge gebunden, wie durch eine Drachme kohlensaures Kali. Die Ausmittlung des Säuregehaltes selbst ist mit ersterem Salze um vieles genauer als mit dem zweiten, denn das kohlensaure Natron ist sehr leicht rein und von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, während das kohlensaure Kali vermöge seiner Fähigkeit, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen und dieselbe hartnäckig zurückzuhalten, abgesehen von seinen viel häufigeren Verunreinigungen, ein sehr abweichendes Saturationsvermögen besitzt. Zu staubiger Trockene gebrachtes kohlensaures Kali kann noch 10—12 und nach längerer Aufbewahrung selbst bis 18 Procent Wasser enthalten. Bei Anwendung eines so wasserhältigen Salzes aber würde die Säurebestimmung selbst um ½—1 Procent unrichtig ausfallen, weil die Berechnung des Versuches ein völlig trockenes Salz voraussetzt.

durch Sättigen einer bestimmten Menge Alkali.

Verfahren dabei

Die Manipulation, wie diese von der Pharmacopoe geforderte Essigprobe vorzunehmen ist, unterliegt keinen Schwierigkeiten. Man wiegt zwei Unzen Essig in einem geräumigen Becherglase genau ab, setzt zwei Drachmen reines (nicht verwittertes) krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, und begünstiget, nachdem das erste Aufbrausen vorüber ist, die Entwicklung und völlige Austreibung des kohlensauren Gases durch Erwärmen und öfteres Umrühren; sieht man keine Gasblasen mehr entweichen, so lege man einen rothen und einen blauen Streifen Lackmuspapier in die Flüssigkeit, hat der Essig die geforderte Stärke, so wird der rothe Streifen nicht gebläut, und der blaue nicht geröthet, ist er zu schwach, so findet bei ersterem, ist er stärker,

bei letzterem Lackmuspapier die erwähnte Farbenänderung statt. Ein Mehrgehalt an Essigsäure wäre wohl kaum zu beanständen, zu schwacher Essig dagegen ist jedenfalls zu verwerfen, weil dadurch auch die Güte aller Präparate, wozu Essig verwendet wird, Abbruch erleidet.

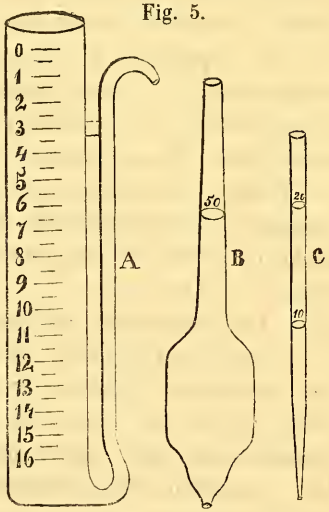
Volumetrische Probe.

Die eben angegebene Essigprobe gibt nur an, ob der Essig die geforderte Stärke besitze oder nicht. Um den wirklichen Essigsäuregehalt zu erfahren, muss eine andere Prüfungsmethode eingeschlagen werden. Gewöhnlich begnügt man sich damit, einer gewogenen Menge Essig nach und nach kleine Portionen von einer gewogenen Menge kohlensauren Kalis oder Natrons so lange zuzusetzen, bis der Essig vollkommen neutralisirt ist, und dann aus der verbrauchten Menge des kohlensauren Alkalis den Gehalt an Essigsäure zu berechnen. Einfacher in seiner Ausführung und zuverlässiger in seinen Resultaten ist das in der industriellen Technik fast allgemein übliche volumetrische Verfahren, welches der Hauptsache nach darin besteht, dass man aus den verbrauchten Volumenmengen einer Reagensflüssigkeit vom bestimmten Gehalte, die Bestandtheile eines Körpers quantitativ bestimmt.

Apparate.

Man gebraucht zur Vornahme solcher Analysen nur wenige Instrumente, die wichtigsten sind 1. eine Bürette, Fig. 5 *A*, d. h. ein graduirtes Glasgefäss mit einem vom Boden abgehenden Ausflussrohr. Wegen der Einfachheit der Rechnung geschieht die Graduirung nach dem französischen Masssysteme, und zwar in Cubikcentimeter und Zehntelcubikcentimeter. Dann 2. mehrere Pipetten von 10 — 100 Cubikcentimeter Inhalte Fig. 5, *B C*, 3. ein graduirter Stehcylinder mit Ausguss von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt und endlich 4. ein Litermass, welches am zweckmässigsten die Form eines Stehkolbens mit engem und langem Halse hat, auf welchem rings herum eine Marke ist, die anzeigt, dass bis zu ihr das Gefäss geradezu einen Liter fasst. Die nöthigen Wägungen werden zweckmässig mit dem Grammengewichte vorgenommen.

Fig. 5.



Probeflüssigkeit.

Um nun die Reagensflüssigkeit von bestimmtem Gehalte, durch welche die vorhandene freie Säuremenge einer Flüssigkeit, in unse-

rem Falle also die Stärke des Essigs, ermittelt wird, zu erhalten, verfährt man auf folgende Art. Man nimmt durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen gereinigtes und durch Glühen in einem blanken Metalltiegel entwässertes kohlensaures Natron, wäge sich 53·2 Grammes davon ab, löse es hierauf in reinem destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf, bringe die Lösung mit der Vorsicht, dass ja nichts verspritzt werde, in das Litermass, spüle das Gefäss mit destillirtem Wasser nach und setze so viel Wasser noch hinzu, bis das Litermass geradezu bis zur Marke angefüllt ist. Um nicht zu viel Wasser zuzusetzen, thut man gut, den letzten nöthigen Rest mit einer Pipette einzutragen. Man schliesse darauf das Litergefäss und schüttle die Flüssigkeit gut durcheinander, damit die gleichförmigste Mischung erhalten werde. Diese Lösung kann als Normalflüssigkeit bei Bestimmung der freien Säuren benützt werden. Da man vom kohlensauren Natron gerade eine solche Gewichtsmenge genommen hat, als dem Aequivalente dieses Salzes in wasserfreiem Zustande entspricht (Na = 23·2 O = 8, C = 6 O^2 = 16 also NaO, CO_2 = 53·2), und die Lösung selbst geradezu 1 Liter oder 1000 Cubikcentimeter beträgt, so erfährt man, wenn von der auf ihren Säuregehalt zu prüfenden Flüssigkeit gerade eine solche Gewichtsmenge genommen wird, als das Aequivalent der Säure beträgt (das Aequivalent des Essigsäurehydrats ist = 60), geradezu aus der verbrauchten Menge der Normallösung, in Cubikcentimetern ausgedrückt, den procentischen Säuregehalt der untersuchten Flüssigkeit. Hätte man also bei Prüfung des Essigs, von dem man 60 Grammen abgewogen hat, 50 Cubikcentimeter Normalflüssigkeit verbraucht, so enthielte der untersuchte Essig fünf Procent Essigsäurehydrat (1000 : 60 = 50 : x = 3 und 60 : 3 = 100 : x = 5).

Praktisches Verfahren.

Die Ausführung der Probe selbst geschieht in folgender Weise: Man wiegt in einem geräumigen Becherglase von der zu prüfenden essigsauren Flüssigkeit genau 60 Grammen ab, was dadurch leicht geschehen kann, dass man, wenn nahezu die Wage ins Gleichgewicht sich stellt, mittelst einer Pipette so lange Flüssigkeit wegnimmt oder zutropfen lässt, bis die Wägung vollkommen genau ist; hierauf stelle man das Becherglas auf einen Bogen weisses Papier und daneben ein ungefähr gleich grosses Gefäss, das eine etwas grössere Menge reines Wasser enthält. Die Flüssigkeiten in beiden Gefässen färbe man mit einer Lösung von gallussaurem Eisen-

oxyd*) oder in Ermangelung dessen mit frisch bereiteter blauer Lackmustinctur. Das mit gallussaurem Eisenoxyd gefärbte Wasser nuancire man mit einem Tropfen der alkalischen Normallösung violettroth. Hierauf wird die vollkommen trockene und reine Bürette genau bis zur Nullmarke mit der alkalischen Normallösung angefüllt, endlich diese tropfenweise in das Becherglas, welches den Essig enthält, unter beständigem Umrühren eingetragen, mit der Sorgfalt, dass durch die entweichende Kohlensäure keine Flüssigkeit verspritzt werde. Sobald in dem gefärbten Essig eine andere Farbennuancirung bemerkt wird, was durch Vergleichung mit dem nebenstehenden gefärbten Wasser leicht wahrzunehmen ist, so wird ein vorsichtigeres Zusetzen der Säure nöthig, man bringe dann nie mehr als zwei Tropfen auf einmal hinzu. Bei Anwendung des gallussauren Eisenoxyds als Färbemittel ist der Neutralisationspunkt wegen der höchst intensiven violettrothen Färbung, welche der geringste Ueberschuss an Alkali erzeugt, leicht zu erkennen; grössere Schwierigkeiten bietet die Lackmustinctur dar, ihre zwiebelrothe Farbe, die sie durch die Säure erlangt hat, geht zwar bald in eine weinrothe über, sie behält aber diese Farbe selbst dann noch bei, wenn schon der Sättigungspunkt überschritten ist. Der Grund dieses Verhaltens liegt in der Kohlensäure, welche von der Flüssigkeit absorbirt wird und nur durch Erwärmen gänzlich ausgetrieben werden kann. Um genaue Resultate zu erhalten, bleibt daher nichts übrig, als die Flüssigkeit, wenn man glaubt dem Sättigungspunkte nahe zu sein, zu erwärmen, man vermeide aber hierbei eine solche Erhitzung, dass zugleich mit der Kohlensäure auch Essigsäure verjagt werde. Ein anderer Behelf, dem hierdurch erwachsenden Fehler zu begegnen, besteht darin, dass man mittelst eines in die zu neutralisirende Flüssigkeit eingetauchten Glasstabes auf einem Streifen rothen Lackmuspapiers jedesmal nach dem Zusatz von je zwei Tropfen der Normallösung einen Strich zieht; ist der Sättigungspunkt erreicht und das Lackmuspapier etwas abgetrocknet, so bemerke man, ob sich blaue Striche auf demselben finden, so viele blaue Striche vorhanden sind, so viel zwei Tropfen müssen als zu viel zugesetzt von dem verbrauchten Volumen der Normalflüssigkeit abgezogen werden. Ein

*) Man erhält diese Lösung durch Fällung einer völlig neutralen Eisenchloridlösung mittelst Gallussäure und Auflösung des gebildeten blauschwarzen Niederschlags in einem Ueberschusse von schwacher kochend heisser Salzsäure. Man filtrire die erhaltene schwach bräunliche Flüssigkeit vom Ungelösten ab und bewahre sie zum Gebrauche auf; sie färbt sich durch die geringste Spur Alcali intensiv violettroth.

Cubikcentimeter Flüssigkeit liefert ungefähr 16 Tropfen, je zwei Tropfen entsprechen also einem Achtel Cubikcentimeter. Nach dieser Berichtigung gibt die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit geradezu den Gehalt an Säure im untersuchten Essig. Hätte man einen sehr starken Essig, etwa Essigsäure, zu prüfen, so müsste statt 60 Grammen der zehnte Theil, also 6 Grammen genommen, dagegen die verbrauchten Cubikcentimeter der Normallösung als ganze Procente angegeben werden. Diese acidimetrische Probe stützt sich auf die Voraussetzung, dass man mit unverfälschtem Essig zu thun habe; wären demselben fremde Säuren zugesetzt, so ist das Resultat um so viel von der Wahrheit abweichend, als die Quantität dieser fremden Beimengungen beträgt.

Kriterien der Güte des Essigs.

Ein guter Essig muss helle, klar, vollkommen flüssig und beim Ausgiessen nicht zähe sein, er soll einen angenehm sauren, gewissermassen geistigen Geruch und einen rein sauren Geschmack besitzen, auf der Zunge darf er kein scharfes Brennen zurücklassen, zwischen den Händen gerieben, darf er weder nach Bier, Fuselbranntwein u. dgl. riechen, noch sonst einen Beigeruch zu erkennen geben, verdunstet soll er einen nur unbedeutenden feuerbeständigen Rückstand lassen. Trüber, faulicht oder schaal schmeckender Essig ist zu verwerfen, desgleichen derjenige, welcher Mineralsäuren, Metalle oder scharfe Pflanzenstoffe beigemengt enthält.

Verunreinigungen.

Die Prüfung auf die Echtheit und Güte des Essigs wird folgender Art ausgeführt. Man neutralisire eine Probe des Essigs mit kohlensaurem Natron und dunste dann dieselbe in einer reinen Porzellanschaale zu drei Viertheilen oder darüber ab; enthielt der Essig scharfe Pflanzenstoffe, wie Seidelbast, spanischen oder langen Pfeffer, Paradieskörner, Senf u. dgl., so ist der Geschmack des eingedampften Essigs nicht bloss salzig, sondern scharf brennend lange anhaltend. Eine andere Probe des Essigs dampfe man gleichfalls ein, den einen Theil des Rückstandes prüfe man durch Uebersättigen mit Ammo-

Kupfer u. Blei.

niak auf Kupfer, die Flüssigkeit färbt sich blau, wenn dieses Metall zugegen ist, den anderen Theil versetze man mit schwefelsaurem Natron, ein entstehender weisser Niederschlag deutet auf Blei, die Gegenwart beider oder eines von beiden Metallen wird auch durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen, welcher einen braunschwarzen Niederschlag erzeugt, die geringsten Spuren von Blei werden durch dieses Reagens noch ganz unzweifelhaft entdeckt, so dass jeder Essig, der mit Schwefelwasserstoffwasser ver-

setzt eine braune Färbung annimmt oder gar einen braunschwarzen Niederschlag absetzt, als verdächtig zu erklären ist. Bei Anwendung von messingenen Hähnen oder Pipen könnte auch Zink in den Essig kommen, wäre dieses Metall allein im Essig vorhanden, so scheidet sich nach Zusatz von Schwefelwasserstoff ein rein weisser, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag ab, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer oder Blei wird aber der weisse Niederschlag vom Schwefelzink durch das braunschwarze Schwefelkupfer oder Schwefelblei verdeckt; man müsste daher in diesem Falle, wenn man Ursache hat, Zink im Essig zu vermuthen, den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen schwarzen Niederschlag auswaschen und dann in verdünnter Salzsäure digeriren, diese Säure löst das Schwefelzink mit Zurücklassung des Schwefelkupfers und Schwefelbleies auf, neutralisirt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak und setzt man hierauf Schwefelammonium hinzu, so fällt abermals weisses Schwefelzink nieder. Eine Probe des mit Natron neutralisirten und eingedampften Essigs kann noch auf die etwaige Gegenwart von Salpetersäure geprüft werden, die wohl das seltenste Fälschungsmittel des Essigs sein dürfte. Man setze derselben einen Krystall von Eisenvitriol und hierauf eine grössere Menge concentrirter Schwefelsäure hinzu; ist Salpetersäure vorhanden, so färbt sich der Krystall braun und beim Erwärmen der Flüssigkeit entweichen roth-gelbe Dämpfe von salpetriger Säure, während die braune Färbung verschwindet.

Zink.

Salpetersäure.

Häufiger, doch gewiss nicht so häufig, wie man allgemein glaubt, wird der Essig mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure verfälscht. Bei der Prüfung auf diese beiden Säuren darf man nicht übersehen, dass zu jedem Essig Brunnenwasser kommt, dass in letzterem schwefelsaure Salze und Chlormetalle immer enthalten sind und dass daher auch jeder Essig, mit den entsprechenden Reagentien geprüft, als Schwefelsäure- und Chlorhältig befunden werden wird; es handelt sich daher nicht so sehr darum, den Nachweis zu liefern, dass diese beiden Stoffe im Essig enthalten sind, sondern um den Beweis, dass dieselben dem Essig absichtlich zugesetzt, somit im freien Zustande vorhanden sind.

Schwefelsäure u. Salzsäure.

Um nun diesen Beweis herzustellen, wird eine Probe des verdächtigen Essigs einer Destillation unterworfen und die abdestillirte Flüssigkeit partienweise gesammelt. Der erstere Antheil des Destillats wird mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor geprüft, ent-

steht ein reichlicher Niederschlag, der in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich bleibt, so kann man mit allem Grunde eine absichtliche Fälschung des Essigs mit Salzsäure annehmen. Eine leichte Trübung aber oder ein nur geringer Niederschlag, der in dem Destillate durch die salpetersaure Silberlösung erzeugt wird, berechtiget noch keineswegs zur Annahme einer Fälschung mit Salzsäure, denn geringe Spuren dieser Säure konnten auch in Folge der Zerlegung der Chlormetalle während der Destillation sich gebildet haben.

War der Essig mit Schwefelsäure verfälscht, so gibt die letzte Portion des Destillates, nach Zusatz einer Barytlösung, einen weissen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag, enthielt der Essig zugleich grössere Mengen extractiver Substanzen, so schwärzt sich gegen Ende der Destillation der Retortenrückstand durch ausgeschiedene Kohle und es entwickelt sich schweflige Säure, die an ihrem eigenthümlichen Geruche leicht zu erkennen ist.

Weinstein. Eine weit häufigere Fälschung des Essigs geschieht durch Zusatz von Weinstein und Schwefelsäure. Diese Fälschung lässt sich aus der grösseren Menge des feuerfesten Rückstandes erkennen, welcher beim Verdampfen einer Probe zurückbleibt, die grössere Menge Weinsäure, welche ein solcher Essig enthält, verräth sich an dem Niederschlage, welcher bei dem vorsichtigen Zusatz von Kalilösung entsteht und der wieder verschwindet, wenn der Essig mit Kali vollständig neutralisirt wurde. Im echten Weinessig findet man ungefähr $^1/_4$ Procent Weinstein.

Zucker und Gummi. Essig, der aus stärkehältigen Flüssigkeiten erzeugt wurde, enthält meist zuckerige und gummige Bestandtheile, welche sich der geistigen und Essiggährung entzogen haben. Bei der Darstellung essigsaurer Salze mit solchem Essig erhält man nach dem Eindampfen gefärbte Salzlösungen, die sich nicht leicht entfärben lassen und daher keine tadellosen Präparate liefern. Diese Beimengungen erkennt man an dem braungelben Niederschlag, der beim Erwärmen einer Probe des Essigs entsteht, die man zuerst mit überschüssigem Kali und dann mit nur soviel Kupfervitriollösung versetzt hat, dass der entstandene blaugrüne Niederschlag von Kupferoxydhydrat beim Schütteln sich wieder auflöste.

Der Essig findet theils für sich arzneiliche Anwendung, theils wird er als Extractions- oder Lösungsmittel zu manchen pharmaceutischen Präparaten, insbesondere zur Darstellung der sogenannten

medicinischen Essige benützt; in neuerer Zeit hat er sich als Toilettegegenstand Geltung verschafft.

---

† 4. Acetum Scillae.

Meerzwiebelessig.

Acetum scilliticum.

℞

Kleinzerschnittene frische Meerzwiebeln . . . *zwei Unzen.*
Gemeinen Essig . . . . . *ein Pfund.*

Nach dreitägiger Maceration in einem Glasgefässe filtrire die gelinde ausgepresste Flüssigkeit und bewahre sie auf.

Allgemeine Bemerkungen.

Die frische Meerzwiebel enthält einen scharfen flüchtigen Stoff, dem der frisch ausgepresste Saft die Eigenschaft verdankt, auf der Haut einen stärkeren Reiz, selbst Blasen zu erzeugen, und brechenerregend zu wirken, beim Trocknen erleidet dieser Stoff eine Veränderung, denn die trockene Meerzwiebel wirkt um vieles schwächer.

Es ist daher für die Wirksamkeit der daraus gewonnenen Arzneipräparate nicht gleichgültig, ob die frische oder die getrocknete Meerzwiebel verwendet wird; die meisten Pharmacopoen, so die badische, schwedische, russische, französische u. s. w., lassen getrocknete Zwiebelschalen anwenden, die preussische Pharmacopoe gibt hierüber keine ausdrückliche Weisung, nur wenige, so die bairische, wenden die frische Zwiebel an. Auch bezüglich des Verhältnisses zwischen dem Lösungsmittel und dem Ingrediens finden sich Abweichungen, meist wird eine Unze Scilla auf ein Pfund Essig, mit Zusatz von etwas Alcohol, vorgeschrieben. Der Meerzwiebelessig nach der bairischen Pharmacopoe bereitet übertrifft an Stärke alle übrigen, denn es werden zwei Theile Meerzwiebel mit sechs Theilen Weinessig und einem Theil Alcohol zur Darstellung verwendet. Die sächsische Pharmacopoe hat das Verhältniss von 1 : 9 angenommen, in der österreichischen ist das Verhältniss von 1 : 6 normirt, die meisten anderen haben gerade das doppelte Verhältniss 1 : 12, wobei jedoch nicht übersehen werden darf, dass trockene Schalen zur Anwendung kommen. Bei diesem Verhältnisse entspricht nach Angabe der Hamburger Pharmacopoe eine Unze Scillaessig 54 Gran getrockneter Meerzwiebel.

Bezüglich der Darstellung empfiehlt die nordamerikanische Pharmacopoe die Anwendung des Verdrängungsapparates; es ist nicht zu verkennen, dass hierbei eine vollständigere Extraction der Meerzwiebel und ein klares, an schleimigen Substanzen weniger reiches, darum besser haltbares Präparat erhalten wird, als dasjenige ist, welches durch Maceration und Auspressen dargestellt wird.

Eigenschaften und Bestandtheile.

Der Scillaessig hat eine gelbbraune oder bei stärkerer Concentration rothbraune Farbe, schmeckt scharf bitter. Welche chemische Bestandtheile in demselben enthalten seien, lässt sich nicht genau angeben, weil die chemischen Analysen der Meerzwiebel selbst noch vieles zu wünschen übrig lassen. Man glaubt eine besondere Substanz das Scillitin in der Meerzwiebel enthalten, indess kennt man von derselben kaum mehr als den Namen; als weitere Bestandtheile werden Gummi, Schleimzucker, Gerbsäure, citronensaurer (?) und kleesaurer Kalk aufgezählt. Gerbsäure kann jedoch nicht viel vorhanden sein, denn der wässerige Scilla-Auszug erzeugt mit Leimlösung keine Fällung. Der Niederschlag, der sich aus dem Scillaessig nach längerem Stehen abscheidet, besteht der Hauptmasse nach aus kleesaurem Kalk. Die schleimigen Bestandtheile bedingen eine baldige Verderbniss des Präparates, es soll daher nur in kleineren Mengen vorräthig gehalten werden. Um das Präparat haltbarer zu machen, kann man die damit gefüllten offenen Gläser im Wasserbade einige Zeit erhitzen, und nachdem die Luft durch Erwärmen zum Theile entwichen ist, sorgfältig verschliessen und aufbewahren.

---

5. Acidum aceticum concentratissimum.

Concentrirteste Essigsäure.

Acetum radicale. Acetum glaciale.

℞

Krystallisirtes essigsaures Natron . . . . . *zehn Unzen.*

Trockne es in einer eisernen Pfanne bei mässigem Feuer so lange, bis es in ein gleichförmiges weisses Pulver zerfallen ist, welches noch warm in einen gläsernen Kolben gegeben und mit

Concentrirter reiner Schwefelsäure . . . . *zehn Unzen*

übergossen werde.

Den Kolben verbinde rasch mit dem Liebig'schen Kühler und destillire aus dem Sandbade so lange, bis . . . . . *drei Unzen* in die gut abgekühlte Vorlage abdestillirt sind.

Wäre das Destillat mit schwefliger Säure oder mit Chlorwasserstoffsäure verunreiniget, so digerire es einige Tage in einem wohlverschlossenen Gefässe über

Braunsteinpulver . . . . . *zwei Drachmen.*

Trockenes essigsaures Natron . . . . . *eine Drachme.*

Endlich rectificire die abgegossene Flüssigkeit.

Das Präparat bewahre in einem sehr gut verschlossenen Glasgefässe auf.

Es sei wasserhell von durchdringend saurem aber keineswegs brenzlichem oder schwefligem Geruch, entzündbar, von fremden Säuren und Metallen frei und dem sp. Gew. 1·063 — 1·070.

Darstellung.

Unter den verschiedenen Darstellungsmethoden der concentrirtesten Essigsäure ist die vorgeschriebene mit den wenigsten practischen Schwierigkeiten verknüpft. Die Operation selbst zerfällt in folgende Details:

1. Trocknen des essigsauren Natrons. Um möglichst wasserarme Essigsäure zu erhalten, muss das essigsaure Natron seines Krystallwassers beraubt werden; es geschieht diess durch mässiges Erhitzen des Salzes in einem flachen, am besten eisernen Gefässe unter beständigem Umrühren mit einer Porzellanspatel. Das Salz schmilzt anfangs in seinem Krystallwasser, fängt dann an, grosse Blasen zu werfen, wobei leicht durch Verspritzen der Salzmasse Verlust erwachsen kann, durch fleissiges Umrühren wird das Austreten des Wasserdampfes sehr befördert. Bei weiterem Erwärmen ballt sich die Masse zu Klümpchen, welche sofort zerdrückt werden müssen, endlich zerfällt es in ein weisses Pulver, das bei noch weiter gesteigerter Temperatur wieder klümperig, endlich flüssig wird, und dann alles Wasser verloren hat. Das Trocknen kann auf dem Sandbade oder auch bei gehöriger Sorgfalt auf freiem Feuer geschehen, die Temperatur darf dabei nicht auf 200° getrieben werden. Für den vorliegenden Zweck reicht es hin, so lange das Trocknen fortzusetzen, bis man ein weisses, fettglänzendes Pulver erhält, das anfängt sich wieder in Klümpchen zu ballen, d. h. in den feurigen Fluss zu kommen. 1. Trocknen d. essigs. Natrons.

Das getrocknete Salz muss in gut ausgetrockneten und wohl verschlossenen Gefässen bewahrt werden, wenn man es nicht unmittelbar weiter verarbeiten will, denn es zieht ziemlich rasch die Feuchtigkeit der Luft an.

Die zweite Operation ist die Zersetzung des getrockneten Salzes mit concentrirter reiner Schwefelsäure. Ein flinker Arbeiter 2. Zersetzung mit Schwefelsäure.

kann allerdings die vorgeschriebene Menge der Säure rasch in den Destillirkolben eintragen, diesen sogleich mit dem früher schon vorgerichteten Pfropfe, der die Verbindungsröhre enthält, verschliessen, und mit dem Liebigschen Kühler in Verbindung bringen. Indess hat ein rasches Aufgiessen der Säure seine Schwierigkeiten; die ohnehin warme Masse erhitzt sich sehr bedeutend, es entwickeln sich augenblicklich essigsaure Dämpfe unter bedeutendem Aufschäumen der Masse. Man wird daher besser thun, entweder eine tubulirte Retorte, oder einen mit einem Trichterrohre versehenen Kolben mit dem Liebigschen Kühler zu verbinden und die Säure in kleinen Portionen zuzusetzen, hierauf die Mischung einige Zeit sich selbst zu überlassen, damit bei gewöhnlicher Temperatur eine völlige Durchdringung des Salzes erfolgen, und die Schwefelsäure grösstentheils noch vor dem Erwärmen mit dem Natron sich unter Abscheidung der Essigsäure verbinden könne. Während dem schütze man aber den Apparat vor dem Zutritte feuchter Luft.

Die Menge der Schwefelsäure ist von der Pharmacopoe derart festgesetzt worden, dass auf 1 Aequivalent essigsaures Natron (also auf 136·2 Gewichtstheile des krystallisirten oder auf 82·2 Gewichtstheile des getrockneten Salzes) anderthalb Aequivalente (d. h. 73·5 Gewichtstheile) concentrirter Schwefelsäure kommen. Dieses Verhältniss muss als das vortheilhafteste erklärt werden; denn nimmt man weniger, also nur ein Aeq. Schwefelsäure (49 Gewichtstheile), so bleibt bei Anwendung von mässiger Hitze viel essigsaures Natron unzersetzt, und will man durch gesteigerte Hitze die Zerlegung des Salzes erzwingen, so wird das Destillat mit schwefliger Säure und Aceton verunreinigt. Nimmt man eine grössere, als die oben bezeichnete Menge Schwefelsäure, also zwei Aequivalente (98 Gewichtstheile) derselben auf ein Aeq. des Salzes, so ist kein Vortheil erreicht, denn die Bindung der gesammten Schwefelsäure erfolgt nur allmälig, es trifft somit die abgeschiedene Essigsäure mit der heissen, noch ungebundenen Schwefelsäure zusammen, und bei dieser gegenseitigen Einwirkung beider Säuren findet deren partielle Zersetzung statt; es entwickelt sich nebst den Dämpfen der Essigsäure auch Wasserdampf, Kohlensäure und schweflige Säure. Hält man also zwischen beiden Extremen die Mitte, so erlangt man ein am wenigsten verunreinigtes, ja bei gehöriger Umsicht schon bei der ersten Destillation ein tadelloses Präparat. Nur darf die Schwefelsäure nicht unrein oder zu wässerig sein. Die rohe englische Schwefelsäure enthält in der Regel salpetrige Säure und mehr Wasser, als dem ersten Schwefelsäure-

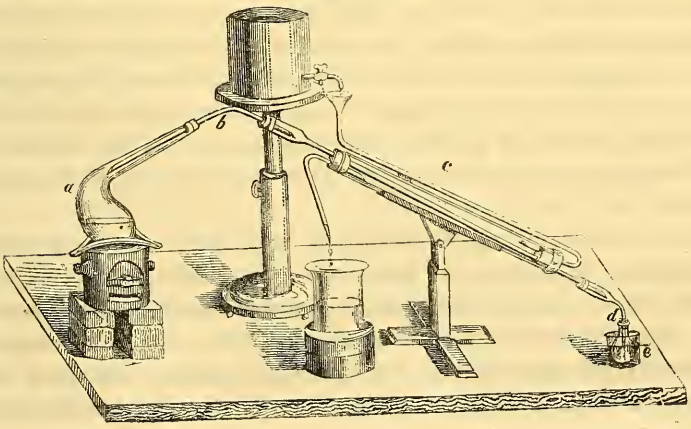
hydrat entspricht, man muss daher die rohe Säure durch Erwärmen von den genannten Beimengungen befreien, wenn man die destillirte Schwefelsäure ersparen will.

Die dritte Operation ist die Destillation. Arbeitet man mit so kleinen Mengen, wie die von der Pharmacopoe angegebenen sind, so lässt sich die Destillation mit Umgehung des Sandbades auf freiem Feuer, etwa auf der Weingeistlampe ausführen, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht, den Kolben mit einem Drahtnetz zu umgeben, wodurch die Vertheilung der Wärme gleichmässiger erfolgt und eben deshalb ein Anbrennen leichter vermieden wird; überdiess hat man auch die Regelung der Temperatur viel mehr in seiner Macht, als bei Anwendung eines Sandbades, das sich allerdings langsamer erwärmt, aber auch viel langsamer abkühlen lässt. Man hat ziemlich allgemein eine bedeutende Scheu vor Anwendung des freien Feuers und doch bietet dasselbe weit grössere Vortheile als das Sandbad, welches viel mehr Brennstoff verzehrt, ohne desshalb den Destillirgefässen grösseren Schutz zu gewähren. 3. Destillation.

Schützt man das Destillirgefäss vor einem seitlichen Luftstrom, wird der Brennstoff nicht an einer Stelle mehr als an den übrigen angehäuft und die Vertheilung der Wärme vom Boden des Destillirgefässes durch ein untergelegtes Drahtnetz begünstiget, so hat man weder ein Zerspringen des Gefässes noch ein Anbrennen seines Inhaltes zu besorgen.

Eine zweckmässige Zusammenstellung des Apparates gibt Fig. 6. Die Retorte *a* muss mit dem Halse nach aufwärts gerichtet sein und

Fig. 6.



die Verbindungsröhre *b* soll wenigstens bis über die Mitte des Halses frei hineinragen. Bei abwärts geneigtem Retortenhalse würden alle in den Hals gespritzten Flüssigkeitstheilchen in die Vorlage *d* abfliessen und solcher Art das Destillat verunreinigen.

Wählt man einen Kolben als Destillirgefäss, so wird derselbe mit einer spitzwinklicht gebogenen Glasröhre mit dem Liebigschen Kühlapparate *c* verbunden. Letzterer besteht aus einer weiteren Röhre von verzinntem Eisenblech oder Glas, in dem eine engere Glasröhre mittelst Pfropfen eingepasst wird, welche an beiden Enden mindestens um einige Zoll über die weitere Röhre vorragt, und meistens an dem oberen Ende (welches mit dem Destillirgefässe verbunden wird) etwas weiter ist, um einen luftdichtschliessenden Pfropf bequemer anbringen zu können. An jedem Ende der weiteren Röhre wird eine Glasröhre eingefügt, welche unmittelbar nahe am Pfropfe endet. Die am untern Ende befindliche Röhre dient als Trichterröhre, man biegt sie um und lässt sie der Kühlröhre entlang bis zum entgegengesetzten Ende aufwärts gehen, damit das einfliessende Wasser einen höheren Druck üben könne. Die am obern Ende befindliche Röhre dient zur Ableitung des erwärmten Wassers. Der Vortheil dieser Kühleinrichtung besteht darin, dass das warme Wasser aus dem oberen Theil des Kühlers in dem Verhältnisse wegfliesst, als kaltes Wasser zuströmt; da überdiess das Wasser ein schlechter Wärmeleiter ist, so wird der grössere Theil des Kühlers mit ganz wenig Wasser auf der Temperatur des zufliessenden Kühlwassers erhalten; eine Vermischung der erwärmten mit den kalten Wasserschichten kann aber in diesem Apparate nicht stattfinden, weil die warmen Wasserschichten als die specifisch leichteren stets im oberen Raume bleiben, gleichsam auf den kälteren Wasserschichten schwimmen. Diese von Göttling ursprünglich angegebene Kühlvorrichtung hat von Liebig die wesentliche Verbesserung erfahren, dass er das Destillirgefäss in einer Weise damit verbindet, bei welcher kein Ueberspritzen des Inhaltes stattfinden kann. Göttling neigte die Retorte nach abwärts und liess den Hals unmittelbar in die Kühlröhre eintreten.

Die Destillation kann unmittelbar nach geschehener Mischung vorgenommen werden, es ist aber auch nicht gefehlt, im Gegentheile aus den früher angegebenen Gründen empfehlenswerth, das Gemisch einige Zeit sich selbst zu überlassen, nur muss der Destillirapparat vor dem Zutritte der feuchten Luft geschützt werden, was durch Bedeckung des offenen Endes der Kühlröhre mit einem Kautschukhütchen

am einfachsten geschehen kann. Als Vorlage kann man das vorher gut ausgetrocknete Standgefäss selbst nehmen.

Der Siedepunkt des Essigsäurehydrats liegt bei 120°, eine bis 130° gesteigerte Temperatur ist daher zur Destillation ausreichend.

Da das Essigsäurehydrat bei guter Abkühlung schon innerhalb der Röhre des Kühlapparates erstarren kann, so darf die Röhre keinen zu kleinen Durchmesser haben, damit nicht durch deren Verstopfung den Dämpfen der Essigsäure jeder Ausweg gesperrt und in dessen Folge das Destillirgefäss zersprengt werde.

10 Unzen krystallisirtes essigsaures Natron sollten nach der Berechnung 4·4 Unzen Essigsäurehydrat geben, die Pharmacopoe räth an, die Destillation nur so lange fortzusetzen, bis 3 Unzen übergegangen sind, sie gibt daher nahe 1½ Unze Essigsäurehydrat verloren, welche bei weiter fortgesetzter Destillation gewonnen werden könnten.

Dieser Verlust ist aber in der That nicht so beträchtlich, denn setzt man die Destillation bis zum Ende fort, so wird das Destillat jedenfalls mit brenzlichen Stoffen verunreiniget und erfordert eine Rectification, welche bei Anwendung reiner Materialien und umsichtigem Erwärmen erspart wird, wenn man sich mit einer geringeren Ausbeute begnügt. Um jedoch den Rest der Essigsäure, welcher im Destillirgefässe zurückbleibt, noch zu verwerthen, kann man nach gewechselter Vorlage in das Destillirgefäss zwei oder höchstens drei Unzen warmes Wasser nachgiessen und dann die Destillation bis zum Trockenwerden der Masse fortsetzen. Man gewinnt solcher Art noch etwa 4 Unzen an concentrirter Essigsäure als Nebenproduct. Um nach Beendung der Destillation das Zersprengen des Destillirgefässes während der Abkühlung der Salzmasse zu verhüten, kann man heisses Wasser auf letztere giessen, noch bevor sie ganz erkaltet ist.

Rectification üb. Braunstein und essigs. Natron.

Die letzte Operation ist die Reinigung des Destillates von schweflichter Säure, von Chlorwasserstoffsäure und empyreumatischen Stoffen. Bei nur etwas sorgfältiger Arbeit werden letztere und die schweflige Säure kaum die nach der gegebenen Vorschrift bereitete Essigsäure verunreinigen, das käufliche essigsaure Natron ist aber in der Regel mit Kochsalz verunreinigt, und dadurch wird die Essigsäure Salzsäurehaltig. Man erkennt ihre Gegenwart an dem weissen käsigen Niederschlag, welchen salpetersaure Silberlösung in einer Probe des Destillates erzeugt, und der weder in Wasser, noch in Säuren sich auflöst. Enthielte das Destillat schweflige Säure, so entsteht bei

dem Zusammenmischen einer Probe mit Schwefelwasserstoffwasser eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. An dem Geruche lässt sich diese Beimischung nicht erkennen, denn die concentrirteste Essigsäure besitzt einen der schwefligen Säure ähnlichen stechenden Geruch. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen kann nach Vorschrift der Pharmacopoe Braunsteinpulver und getrocknetes essigsaures Natron benützt werden, jener oxydirt die schweflige Säure zu Schwefelsäure, dieses bindet das Chlor der Salzsäure, und gibt dagegen Essigsäure frei. Es ist aber nicht räthlich, die Säure über das Braunsteinpulver und das essigsaure Natron zu rectificiren, weil durch das heftige Aufstossen sehr leicht von dem Kolbeninhalte etwas mitgerissen werden könnte, was bei Beachtung der Vorschrift nicht der Fall ist, der zu Folge die decanthirte Flüssigkeit der Destillation zu unterziehen ist.

Oder üb. Bleihyperoxyd. Schneller als durch den Braunstein wird die schweflige Säure durch Bleihyperoxyd zu Schwefelsäure oxydirt. Man setzt von demselben dem Destillate kleine Mengen unter Umschütteln so lange zu, bis das Bleihyperoxyd seine braunrothe Farbe nicht mehr verliert. Seiner Anwendung steht nur der Umstand im Wege, dass es in der Regel in Apotheken nicht vorräthig gehalten wird und daher besonders bereitet werden müsste (vergl. Plumbum hyperoxydatum rubrum).

Darstellung d. Essigsäure aus Bleizucker. Häufig stellt man das Essigsäurehydrat aus dem Bleizucker durch Zerlegung mit Schwefelsäure dar. Derselbe steht zwar im Preise viel niederer als das essigsaure Natron, aber er liefert demungeachtet — wenigstens in kleineren Quantitäten erzeugt — kein viel billigeres Präparat, denn es enthält dieselbe Gewichtsmenge Bleizucker, um nahe $^1/_{10}$ weniger Essigsäure, als das essigsaure Natron. Auch erfolgt dessen Zersetzung viel unvollständiger und doch darf die Schwefelsäure nicht vermehrt werden, weil das Bleioxyd nur ein Aeq. binden kann, endlich wird immer ein brenzlichtes Produkt erhalten, das abfallende Nebenprodukt ist nahezu werthlos und das Destillirgefäss geht meist verloren, weil selbst bei der vorsichtigsten Erwärmung des Sandbades ein Anbrennen der Salzmasse kaum zu vermeiden ist, insgesammt Umstände, welche den geringeren Anschaffungspreis des Bleizuckers und den Werth der daraus gewonnenen Essigsäure beträchtlich erhöhen.

Das Verfahren selbst weicht von dem oben beschriebenen in Nichts ab, auch der Bleizucker muss zuvor entwässert, noch warm zu

einem feinen Pulver zerrieben werden. Die zur Zersetzung nöthige Menge Schwefelsäure beträgt $^1/_4$ des Gewichtes vom krystallisirten oder $^3/_{10}$ vom Gewichte des entwässerten essigsauren Bleioxyds. Die Destillation muss im Sandbade geschehen.

Aus saurem essigs. Kali.

Eine sehr einfache und im Kleinen leicht ausführbare Methode zur Darstellung des Eisessigs hat Melsen's Compt. rendu 19. 611 angegeben. Man versetzt das essigsaure Kali mit concentrirter Essigsäure in bedeutenderem Ueberschusse (etwa einen Theil trockenes essigsaures Kali mit etwas mehr als zwei Theilen concentrirter Essigsäure von 1·040 sp. G.), dampft zur Trockne ab und erhitzt die Masse in einem Destillirgefäss bis zu einer 300° nicht übersteigenden Temperatur, in der Vorlage erhält man Eisessig, während neutrales essigsaures Kali in dem Destillirgefässe als Rückstand bleibt. Das saure essigsaure Kali schmilzt bei 148°, fängt bei 200° zu kochen an, und entwickelt dabei Essigsäurehydrat unter stetigem Steigen der Temperatur, hat diese 300° erreicht, so erleidet die Masse eine tiefer eingreifende Zersetzung, man erhält ein blass rosenrothes Destillat, das Aceton und brenzliches Oel hält. Da die Pharmacopoe kein reines Essigsäurehydrat fordert, sondern einen Wassergehalt bis zu 5 Procent gestattet, so lässt sich nach dieser Methode, wenn das saure essigsaure Kali vollständig ausgetrocknet und die Temperatur innerhalb der bemerkten Grenzen erhalten wurde, eine Essigsäure erhalten, welche keiner weiteren Rectification bedarf, nur ist es räthlich, die letzten Partien für sich zu sammeln. 8 Unzen saures essigsaures Kali geben 3 Unzen Essigsäurehydrat, eine Menge, die selbst bei einem lebhafteren Betriebe den Jahresbedarf einer Apotheke decken dürfte. Da zur Darstellung des sauren, essigsauren Kali Branntwein ganz gut verwendet werden kann, so dürfte diese Erzeugungsweise des Eisessigs selbst in öconomischer Beziehung jeder andern Darstellungsmethode für den pharmaceutischen Gebrauch vorzuziehen sein. Der Rückstand könnte immer wieder zu demselben Zwecke benützt werden.

Aus essigs. Natron u. saurem schwefels. Kali.

Die preussische Pharmacopoe empfiehlt die Zerlegung des essigsauren Natrons mit saurem schwefelsaurem Kali, diese Vorschrift gab auch die österreichische Pharmacopoe von 1834; sie stösst aber bei der practischen Ausführung auf erhebliche Schwierigkeiten und steht daher jeder der vorerwähnten Bereitungsmethoden nach.

Aus der Säure des Handels.

Das Essigsäurehydrat wird gegenwärtig auch fabriksmässig erzeugt; kann man sich das käufliche um billigen Preis ver-

schaffen, so ist es wohl das vortheilhafteste, aus demselben durch Rectification über Braunstein und essigsaures Natron das officinelle Präparat zu erzeugen. In den Preiscourants mancher Materialisten passirt aber unter dem Namen Acetum radicale die concentrirte Essigsäure und nicht das Essigsäurehydrat, dessen trivialste Bezeichnung Acetum glaciale ist.

Eigenschaften. Das Essigsäurehydrat ist farblos von stark saurem Geschmack und stechendem, durchdringend saurem, fast erstickendem Geruch, es erstarrt bei niederer Temperatur, besonders wenn ein Luftstrom darüber zieht, zu langgestreckten farblosen Blättern, die bei 16° zu zerfliessen beginnen. Der Siedepunkt der Säure liegt bei 120°, ihr Dampf brennt angezündet wie Alcohol, enthält sie kein Wasser beigemengt, so röthet sie trockenes Lackmuspapier nicht, und entwickelt aus Kreide keine Kohlensäure.

Auf die Haut gebracht, zieht die Essigsäure Blasen, die in schmerzhafte, langsam heilende Wunden übergehen, sie durchdringt rasch die Schleimschichte des Magens und erweicht dessen Schleimhaut, die Blutkörperchen werden von der Säure gelöst, wie überhaupt alle eiweissartigen Substanzen und deren Abkömmlinge.

Mit Wasser, Alcoholäther, so wie mit vielen ätherischen Oelen ist die Essigsäure in allen Verhältnissen mischbar, Campher, Harze, Farbstoffe, Gummi, Zucker u. s. w. werden von ihr mit Leichtigkeit gelöst.

Man kennt seit neuester Zeit die vollkommen wasserfreie Essigsäure, sie enthält vier Aeq. Kohlenstoff, drei Aeq. Wasserstoff und eben so viele Aeq. Sauerstoff, während das Hydrat der Säure noch überdies ein Aeq. Wasser enthält. Die wasserfreie Säure ist ölartig flüssig, sinkt im Wasser unter, riecht noch stärker sauer als das Essigsäurehydrat, erinnert aber zugleich an das Aroma der Weissdornblüthen. Mit kaltem Wasser mischt sie sich langsam, im warmen Wasser dagegen verwandelt sie sich rasch in Essigsäurehydrat.

Das specifische Gewicht des Essigsäurehydrats ist 1·063 (1·058 van der Toorn), dasselbe Gewicht zeigt aber auch eine Säure mit einem Wassergehalte von nahezu 50 Procent. Das Essigsäurehydrat hat nämlich die Eigenschaft, mit wenig Wasser vermischt sich zu verdichten, bei Zusatz von mehr Wasser aber sich wieder auszudehnen. Die Gränze und zugleich das Maximum der Verdichtung zeigt eine Säure, die gerade so viel Wasser enthält, als drei Atomen entspricht (also auf 51 Gewichtstheile wasserfreier Säure 27 Gewichtstheile Wasser,

oder auf 60 Gewichtstheile Säurehydrat 18 Gewichtstheile Wasser), ihr specifisches Gewicht ist nach Mollerat 1·0735. Verdünnt man die Säure mit mehr Wasser, so sinkt das specifische Gewicht wieder, so dass eine Säure, die acht Atome Wasser enthält, dasselbe specifische Gewicht, wie das Hydrat selbst besitzt.

Es ist hieraus ersichtlich, dass aus der Vorschrift der Pharmacopoe, indem sie das specifische Gewicht der Essigsäure auf 1·063—1·070 normirt, eigentlich nicht zu entnehmen wäre, ob eine Säure von 1—5 oder von 30—47 Procent Wasser gefordert sei. Da indess bei Aufzählung der Eigenschaften des officinellen Präparates auch dessen Entzündbarkeit verlangt wird, diese aber nur der concentrirtesten Säure zukommt, so schwindet jede Zweideutigkeit.

Zersetzungen d. Essigsäure.

Die Essigsäure ist im Allgemeinen nicht leicht zersetzbar, sie widersteht der oxydirenden Einwirkung des Braunsteins, und wird selbst von der Salpetersäure und Chromsäure nur wenig angegriffen, dagegen gibt sie an Chlor ihren Wasserstoff ab und nimmt dafür eben so viel Aequivalente Chlor auf, als sie Wasserstoff abgegeben hat. Bleichkalklösungen zersetzen die essigsauren Salze unter Bildung von Chloroform. Schwefelsäurehydrat wirkt zersetzend auf die Essigsäure, indem es selbst eine theilweise Zerlegung erfährt, wasserfreie Schwefelsäure dagegen bildet mit dem Essigsäurehydrat eine gepaarte Verbindung, welche die Rolle einer Säure spielt und mit Baryt und Bleioxyd in Wasser lösliche Salze bildet.

Entstehungsweisen u. Vorkommen.

Die Essigsäure entsteht nicht blos bei der Oxydation des Alcohols und der trockenen Destillation des Holzes, sondern auch bei der freiwilligen Zersetzung vieler organischer Verbindungen, so z. B. erleiden die wässerigen Lösungen der Citronen- und Weinsäure unter Schimmelbildung eine Umwandlung in Essigsäure, in faulenden thierischen Substanzen, z. B. im faulen Harn bildet sich gleichfalls Essigsäure, nicht minder beim Kochen organischer Verbindungen mit concentrirter Schwefelsäure, und bei der Behandlung sauerstoffarmer Körper mit oxydirenden Substanzen.

Ob Essigsäure im lebenden Thierkörper sich finde, ist noch zweifelhaft. Scherrer fand sehr geringe Mengen dieser Säure in der Fleischflüssigkeit. Nach Wöhlers Versuchen, die von anderen Beobachtern vielfältig bestätiget wurden, geht die genossene Essigsäure zum Theil unverändert mit dem Harn ab, wogegen die essigsauren Salze in kohlensaure verwandelt werden.

Reagentien auf Essigsäure.

Die Essigsäure ist durch ihren Geruch vor allen übrigen organischen Säuren hinlänglich characterisirt, ist sie an Basen gebunden, so trennt man sie durch einen Zusatz von Schwefelsäure, setzt man dem Gemische noch etwa das dreifache Volum Alcohol zu und erwärmt, so entwickelt sich der eigenthümliche Geruch nach Essigäther, wodurch die Gegenwart der Essigsäure unzweifelhaft constatirt wird. Eine gleichfalls sehr empfindliche Reaction auf Essigsäure besteht darin, dass diese Säure an Kali gebunden und mit arseniger Säure innig gemengt, beim Erhitzen in einem Glasröhrchen bis zum schwachen Glühen einen höchst widerwärtigen Geruch (vom gebildeten Kakodyloxyd) entwickelt. Damit diese Reaction deutlich werde, muss das essigsaure Kali gut getrocknet mit der arsenigen Säure vermischt werden. Eine dritte charakteristische Reaction zeigt die Essigsäure mit Bleioxyd, mit welchem sie digerirt eine alkalisch reagirende Flüssigkeit gibt. Wenig verlässlich dagegen ist die rothe Färbung, welche die Essigsäure in Eisenchloridlösungen hervorbringt. Um die angeführten Reactionen sehr rein zu erhalten, muss die Substanz, in welcher Essigsäure nachgewiesen werden soll, entweder für sich (wenn sie sauer reagirt) oder nach Zusatz von etwas Schwefelsäure (wenn sie eine neutrale oder alkalische Reaction zeigt) destillirt und das erhaltene Destillat mit den angeführten Reagentien geprüft werden.

Die Kriterien für die Reinheit und Güte des officinellen Präparates sind nachfolgende.

Kriterien ihrer Reinheit.

1. muss der Eisessig bei Luftzutritt in eine Frostmischung gestellt, nach einiger Zeit krystallinisch erstarren, im Gegentheile enthielte er zu viel Wasser, die dabei etwa bleibende Mutterlauge darf weder von beigemengten empyreumatischen Oelen brenzlich noch eigenthümlich geistig riechen, im letzteren Falle enthielte sie Aceton.

2. Bis zum Sieden erhitzt, müssen sich dessen Dämpfe mittelst einer angenäherten Flamme entzünden lassen,

3. darf beim Verdampfen einer Probe kein Rückstand bleiben, sonst enthielte er Salze, welche dessen specifisches Gewicht vermehrten.

4. Darf eine Probe in Schwefelwasserstoffwasser gegossen, weder eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel hervorbringen (was bei Anwesenheit von schwefliger Säure geschähe), noch einen schwarzen Niederschlag (der auf Metalle, Blei, Kupfer, Zinnoxydul deuten würde) erzeugen.

5. Soll eine Probe in Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, keinen weissen in Säuren unlöslichen Niederschlag bewirken, welcher die Verunreinigung mit Salzsäure erwiese.

Die Essigsäure enthält das hypothetische Radical Acetyl $C_4 H_3$, welches die Eigenschaft besitzt, seinen Wasserstoff gegen andere Elemente, insbesondere gegen Chlor auszutauschen, und wahrscheinlich selbst noch aus zwei Radicalen besteht, von welchen das eine das Methyl $C_2 H_3$, das andere C_2 ist und daher die rationelle Formel ($C_2 H_3 C_2$) erhält. Man kennt drei Oxydationsstufen dieses Radicals, die höchste ist die Essigsäure (Acetylsäure), die niederste die unteracetylige Säure, welche gewöhnlich den Namen Aldehyd $C_4 H_3 O + HO$ führt; weniger bekannt ist die acetylige oder die sogenannte Lampensäure, die bei der Oxydation des Aethers oder Alcohols, mittelst Platindraht (in der Davyschen Glühlampe) und auch durch die Oxydation des Aldehyds mittelst Silberoxyd gebildet wird. Chemische Constitution.

---

6. Acidum aceticum concentratum crudum.

Rohe concentrirte Essigsäure.

Acetum concentratum crudum.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken sei farblos, nicht brenzlich vom Sp. G. 1·040.

Die im Handel vorkommende Essigsäure, in den Preisverzeichnissen der Materialisten als Radicalessig häufig aufgeführt, wird fabriksmässig entweder aus Branntwein- oder aus Holzessig erzeugt.

Die vortheilhafteste Methode der erstern Erzeugungsweise besteht darin, dass man sogenannten Essigsprit (der 12—15 Procent wasserfreier Essigsäure enthält) mit Kalk sättiget, die durchgeseihte Lösung des essigsauren Kalks in eisernen Kesseln zur Trockene verdampft und dann je 100 Theile desselben mit 130 Theilen (die Theorie fordert 140 Theile) käuflicher Salzsäure zersetzt und der Destillation unterwirft. Die Ausbeute des Destillates beträgt etwas mehr als das Gewicht von der angewandten Salzsäure und in demselben sind über 40 Procente wasserfreie Essigsäure enthalten, es besitzt das specifische Gewicht 1·06 und ist mit geringen Mengen Salzsäure verunreiniget. Gewinnung aus Branntwein-Essig.

Bei der Zerlegung des essigsauren Kalks mit Schwefelsäure enthält das Präparat brenzliche Producte und schweflige Säure, von den Destillirgefässen kann es Blei- oder Kupferhältig werden.

Aus Holzessig, älteres Verfahren.

Aus dem Holzessig wird die Essigsäure gewöhnlich derart bereitet, dass man ersteren mit Kalk oder Kreide sättiget, wobei sich nebst dem essigsauren Kalk auch Verbindungen der brenzlichen Substanzen mit Kalk bilden, die sich theils an der Oberfläche als braune Massen ansammeln, theils als Bodensatz abscheiden. Ist die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen geklärt, so wird sie vom Bodensatz durch Abgiessen getrennt und darauf mit einer gesättigten Glaubersalzlösung, deren Menge man früher an einer Probe ausgemittelt hat, versetzt. In Folge wechselseitiger Zersetzung bildet sich Gyps, der zu Boden fällt, und essigsaures Natron, das gelöst bleibt. Aus dieser Lösung fällt man die letzten Reste des Kalks durch kohlensaures Natron und hierauf dampft man sie bis zum specifischen Gewicht 1·23 ein, und überlässt sie der Krystallisation. Die gebildeten Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereiniget, und dann in einem eisernen Kessel, der gewöhnlich eine halbkugelförmige Gestalt hat, bis gegen 250° unter fleissigem Umrühren so lange erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig wie Oel fliesst. Nach dem Erkalten wird die ganz schwarz gewordene Masse mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung wird von der anhängenden Kohle durch Absetzenlassen getrennt und zum Krystallisiren gebracht. Das so gereinigte, essigsaure Natron zersetzt man mit 36 Procent seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure und trennt die ausgeschiedene Essigsäure durch Destillation, sie enthält bis 55 Procent Wasser, besitzt sets einen eigenthümlichen Beigeschmack einen wenn gleich unbedeutenden doch merklichen Geruch nach Brandöl, und ist oft auch mit Kupfer verunreiniget.

Diese wegen des langwierigen Röstens und wiederholten Umkrystallisirens höchst umständliche und kostspielige Methode liefert eine Essigsäure, die im Preise fast höher, als die aus Branntweinessig erzeugte zu stehen kommt.

Neuestes Verfahren.

Völkel hat Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 82, p. 49, ein sehr einfaches Verfahren zur Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig angegeben. Er sättigt den rohen Holzessig mit Kalk, trennt die Verbindungen der Brandharze mit dem Kalk so weit es angeht mechanisch, lässt die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen klar werden, filtrirt hierauf, dampft bis zum halben Volumen ein, und setzt dann Salz-

säure bis zur merklich sauren Reaction zu. Dadurch erleiden die Verbindungen der Brandharze, des Kreosots u. s. w. mit dem Kalk eine Zersetzung, durch das nachfolgende Aufkochen ballen sich die abgeschiedenen Harze zu Klümpchen und lassen sich leicht entfernen, die aufgelösten flüchtigen Stoffe werden beim hierauf erfolgenden Eindampfen und schwachen Rösten des essigsauren Kalks verjagt; um alle Beimengungen dieser Art wegzubringen, muss das Rösten so lange fortgesetzt werden, bis der essigsaure Kalk fast geruchlos geworden ist. Hierauf bringt man den essigsauren Kalk in einen Destillirapparat, zersetzt ihn mit Salzsäure von 1·16 specifisches Gewicht (auf 100 Theile essigsauren Kalks werden 90—95 Theile Salzsäure genommen) und destillirt die Essigsäure ab. Sollte sich bei der Zersetzung des essigsauren Kalks mit Salzsäure Harz ausscheiden, so muss dieses vor der Destillation mittelst eines Schaumlöffels entfernt werden.

Das specifische Gewicht der nach diesem Verfahren gewonnenen Säure schwankt zwischen 1·058—1·061 und sie enthält über 40 Procent wasserfreier Säure. Da ein Präparat von dieser Concentration seltener gebraucht wird, und eine minder concentrirte Essigsäure vom Chlorcalcium leichter abdestillirt, so kann man zu 100 Theilen essigsauren Kalk etwa 25 Theile Wasser setzen. Das Destillat besitzt dann ein specifisches Gewicht von 1·05.

Auch diese Essigsäure zeigt einen schwachen empyreumatischen Geruch, der aber von dem des Holzessigs sehr verschieden ist, und sie enthält wenn gleich nur Spuren von Salzsäure.

---

7. Acidum aceticum concentratum purum.

Reine concentrirte Essigsäure.

Acetum concentratum purum.

℞

Rohe concentrirte Essigsäure . . . . . *vier Pfund.*

Digerire sie einige Stunden mit

Saurem chromsauren Kali . . . . . *zwei Drachmen.*

Hierauf rectificire die Flüssigkeit.

Sie sei wasserhell, farblos, weder von schwefligem noch von brenzlichem Geruch, in der Wärme vollständig flüchtig vom Sp.

G. 1·040, d. h. von solchem Säuregehalte, dass eine halbe Unze zur Neutralisation von drei Drachmen krystallisirtem kohlensauren Natron hinreicht.

Sie darf nicht mit brenzlichen Stoffen, mit fremden Säuren und Metallen verunreiniget sein.

Erläuterungen, d. vorgeschriebene Rectification betreffend.

Die Vorschrift der Pharmacopöe zur Darstellung der concentrirten reinen Essigsäure empfiehlt sich durch die Einfachheit des Verfahrens ebenso sehr als durch die zweckmässige Wahl des Mittels, wodurch die gewöhnlichen Verunreinigungen der concentrirten Essigsäure entfernt werden; sie ist auch aus ökonomischen Gründen der Darstellung des Präparates aus essigsauren Salzen schon desshalb vorzuziehen, weil die käufliche concentrirte Essigsäure weit billiger im Preise steht, als sie im kleinen dargestellt werden kann, und die Rectification der selbst erzeugten Säure ebenso wenig als die der käuflichen zu umgehen ist. Das Pfund der käuflichen concentrirten Essigsäure kostet 30 Kreuzer, das Pfund essigsaure Natron kostet 40 Kreuzer und liefert kaum mehr als 1½ Pfund Essigsäure von dem specifischen Gewicht 1·04, es entfallen sonach für die Schwefelsäure, für die Retorte, für das Brennmateriale und für die Arbeit nur noch 5 Kreuzer, ein Betrag, für den nicht einmal die zur Zersetzung nöthige Menge Schwefelsäure bezahlt wäre.

Nicht viel vortheilhafter würde die Essigsäure aus Bleizucker erhalten, denn derselbe gibt pr. Pfund im Preise von 20 Kreuzern nicht mehr als ein ihm gleiches Gewicht Essigsäure von 1·04 sp. G. mit einem Handelswerthe von 30 Kreuzern. Es stellt sich somit die käufliche Säure als das billigste Materiale zur Darstellung der reinen concentrirten Essigsäure dar.

Um diese letztere zu erhalten, ist eine Digestion der rohen Säure mit Substanzen nöthig, welche die gewöhnlichen Verunreinigungen auf irgend eine Art beseitigen.

Man hat die Kohle zur Entfernung des brenzlichen Geruchs, den Braunstein zur Beseitigung der schwefligen Säure, essigsaures Natron endlich zur Bindung der Salzsäure in Anwendung gebracht. Das von der Pharmacopöe empfohlene saure chromsaure Kali ersetzt alle diese Mittel, denn es oxydirt die brenzlichen Stoffe ebenso gut wie die schwellige Säure und bindet auch das Chlor der Salzsäure, wenn sie nicht in zu grosser Menge vorhanden

ist, eine Oxydation der Essigsäure dagegen findet durch die geringe Menge der Chromsäure nicht statt, so dass die Essigsäure von allen Beimengungen befreit unverändert abdestillirt.

Die Pharmacopöe empfiehlt, die rohe Säure einige Stunden mit dem sauren chromsauren Kali stehen zu lassen. Diese mehrstündige Digestion hat zum Zwecke, die Oxydation der brenzlichen Stoffe und die Bindung der Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur einzuleiten, damit sie sich nicht beim nachfolgenden Erwärmen durch baldige Verflüchtigung der Zersetzung entziehen können. Damit das chromsaure Kali sich in der Essigsäure leichter löse, setze man es gepulvert zu und befördere durch wiederholtes Schütteln dessen gleichmässige Vertheilung in der Flüssigkeit. Die vorgeschriebene Menge des chromsauren Salzes genügt indess nur bei ziemlicher Reinheit des Materiales, enthielte aber die rohe Essigsäure grössere Mengen Salzsäure, was an einer vorläufigen qualitativen Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd abzuschätzen ist, so muss das zwei- und selbst dreifache der vorgeschriebenen Gewichtsmenge in Anwendung kommen. Stark mit Salzsäure verunreinigte Essigsäure entwickelt bei dieser Rectification anfangs Chlorgas, es muss daher das anfangs übergehende Destillat so lange entfernt werden, als es Silberlösung trübt. Die Rectification wird in einem Kolben oder in einer Retorte, die mit dem Liebigschen Kühlapparate verbunden ist, ausgeführt. Man kann dieselbe bis zum Dickflüssigwerden des Retorteninhaltes fortsetzen, ohne eine Verunreinigung mit Chlor zu befahren.

Darstellung dieser Säure aus:

Wäre man angewiesen, die Essigsäure aus ihren Salzen zu bereiten, so könnte entweder Bleizucker oder essigsaures Natron hierzu verwendet werden.

Bleizucker.

Bei Anwendung von Bleizucker verfährt man auf folgende Art. Man mischt in einem mehr hohen als weiten Becherglase zwei Theile Wasser mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure und trägt dann nach und nach in kleinen Portionen zwei Theile gepulverten Bleizucker ein. Das Gemisch lässt man einige Zeit unter öfterem Umrühren stehen, dann decanthirt man die Flüssigkeit vom schwefelsauren Bleioxyd und unterwirft sie der Destillation. Die erhaltene Essigsäure ist meist so rein, dass sie keiner weitern Rectification bedarf, nur muss sie durch Zusatz von Wasser auf das nöthige sp. G. noch gebracht werden. Wäre der Bleizucker unrein, von brenzlichem Geruch, so setze man vor der Destillation der Flüssigkeit etwas saures chromsaures Kali zu. Da die angegebene Menge Schwefelsäure um ein weniges geringer ist, als

die völlige Zerlegung des Bleizuckers erfordert, so kann bei diesem Verfahren eine Verunreinigung mit schwefliger Säure nicht stattfinden.

2. essigsaurem Natron.

Minder vortheilhaft ist die Darstellung der concentrirten Essigsäure aus dem essigsauren Natron; dieses Salz ist immer chlorhältig und darum wird es auch die Essigsäure, welche aus ihm dargestellt wird. Zur Entfernung dieser Verunreinigung gibt es zwei Wege, entweder die Rectification über saures chromsaures Kali, wie sie oben angegeben wurde, oder um diese zu umgehen, der directe Zusatz vom chromsauren Kali zum essigsauren Natron, in diesem Falle muss aber der erst übergehende Antheil des Destillates, so lange er chlorhältig ist, für sich gesammelt und beseitigt werden. Abgesehen von dem geringen Verlust an Essigsäure, den man hierbei erleidet, wird aber auch der Retortenrückstand unbrauchbar, den man ohne diesen Zusatz als Glaubersalz verwerthen könnte; der Werth dieses letzteren Salzes würde also für die Wahl zwischen den beiden Methoden massgebend sein, indess dürfte in den wenigsten Fällen der Erlös aus dem gewonnenen Glaubersalz die Kosten einer Rectification decken. Für je ein Pfund essigsaures Natron erhält man $1\frac{1}{4}$ Pfund Glaubersalz im Kaufwerthe von vier Kreuzern per Pfund.

Als ein vortheilhaftes Verhältniss der einzelnen Bestandtheile kann empfohlen werden: 48 Unzen krystallisirtes essigsaures Natron, 27 Unzen concentrirte Schwefelsäure, die mit 20 Unzen Wasser verdünnt wurde, und je nach der relativen Reinheit des Natronsalzes 1—2 Procent saures chromsaures Kali. Man gibt zuerst das essigsaure Natron in eine tubulirte Retorte oder in einen Kolben, übergiesst es mit der Auflösung des sauren, chromsauren Kali in der nöthigen Menge Wasser, fügt endlich die Schwefelsäure hinzu, und destillirt hierauf bis nahe zum Trockenwerden der Masse mit der Vorsicht, dass man den anfangs und den zuletzt übergehenden Antheil für sich auffängt, um einer allfälligen Verunreinigung des ganzen Destillates zu begegnen. Erweiset sich bei einer vorgenommenen Untersuchung das eine oder andere für sich gesammelte Destillat tadellos, so kann es selbstverständlich dem übrigen Destillate zugesetzt werden. Auch bei dieser Destillation ist die Anwendung des offenen Feuers der Destillation aus dem Sandbade unbedingt vorzuziehen, die Anwendung eines Drahtnetzes dagegen sehr zu empfehlen, welches ein viel bequemeres Schutzmittel als das so viel Brennstoff vertilgende Sandbad ist. Die Zusammenstellung des Apparates ist die Fig. 6 pag. 23 gegebene.

Die Pharmacopöe normirt die Stärke der concentrirten Essigsäure durch das sp. G. 1·010 und durch die Forderung, dass eine halbe Unze derselben drei Drachmen krystallisirtes kohlensaures Natron neutralisire. Eine Säure von diesem Concentrationsgrade enthält 30 Procent Essigsäurehydrat (oder 25·5 Procent wasserfreie Säure). Die preussische, schwedische und badische Pharmacopöe fordern denselben Stärkegrad. Die französische fixirt die Stärke auf 11° Beaumé, die englische auf 1·048, die sächsische auf 1·035, die bairische auf 1·05—1·055. Die zuverlässigste Ausmittlung des Stärkegrades geschieht nach der bei Acetum crudum, pag. 12 flgde., angegebenen Weise; bei Anwendung des volumetrischen Verfahrens werden nicht 60 Grammen, sondern nur sechs gewählt. Ermittlung der Stärke d. officin. Säure durch Saturation.

Die araeometrische Probe muss bei + 14° C vorgenommen werden. Uebrigens darf bei Ermittlung des Säuregehaltes der Essigsäure auf die araeometrische Probe kein zu hoher Werth gelegt werden, denn sie ist zu wenig genau, da namhafte Abweichungen des Säuregehaltes erst in der vierten Decimalstelle ersichtlich werden, welche auf der Araeometerscale gar nicht verzeichnet ist.

Die nachfolgende Tabelle, von Mohr entworfen und auszugsweise hier mitgetheilt, gibt die specifischen Gewichte nebst ihrem entsprechenden Procentgehalt an Essigsäurehydrat an. Man kann aus ihr entnehmen, wie wenig zuverlässig die araeometrische Probe den wahren Säuregehalt angibt.

Procente an Essigsäurehydrat	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat	Spec. Gewicht
100	1·0635	90	1·0730	57	1·065	29	1·039	18	1·025
99	1·0655	81	1·0732	56	1·064	28	1·038	16	1·023
98	1·0670	76	1·0730	54	1·063	27	1·036	14	1·020
97	1·0680	75	1·0720	52	1·062	26	1·035	12	1·017
96	1·0690	72	1·0710	51	1·061	25	1·034	10	1·015
95	1·0700	70	1·0700	50	1·060	24	1·033	5	1·007
94	1·0706	67	1·0690	49	1·059	23	1·032		
93	1·0708	65	1·0680	40	1·051	22	1·031		
92	1·0716	62	1·0670	39	1·050	21	1·029		
91	1·0721	59	1·066	30	1·040	20	1·027		

Mollerat hat durch Versuche die Verdichtung ausgemittelt, welche beim Vermischen von Essigsäurehydrat mit verschiedenen Wassermengen stattfindet; er bestimmte das sp. G. des Essigsäurehydrats = 1·063 und ein Gemisch aus:

		Gew. Proc.
100 Thl. Essigsäurehydrat u.	10 Thl. Wasser fand er vom Sp. G. =	1·0742	91·6
110 „ „ „	22·5 „ „ „ „ „ „ =	1·0770	83·0
110 „ „ „	32·5 „ „ „ „ „ „ =	1·0791	77·1
110 „ „ „	43·0 „ „ „ „ „ „ =	1·0763	71·8
110 „ „ „	55·0 „ „ „ „ „ „ =	1·0742	66·6
110 „ „ „	66·5 „ „ „ „ „ „ =	1·0728	62·3
110 „ „ „	97·5 „ „ „ „ „ „ =	1·0658	53·0
110 „ „ „	108·5 „ „ „ „ „ „ =	1·0637	50·3
110 „ „ „	118·2 „ „ „ „ „ „ =	1·0630	48·2

Verdünnung d. Essigsäure mit Wasser.

Die käufliche Essigsäure ist in der Regel concentrirter als von der Pharmacopöe gefordert wird. Um also aus derselben die officinelle Säure darzustellen, muss eine gewisse Wassermenge zugesetzt werden. Diese richtet sich aber nach dem Säuregehalte der Waare, welcher zunächst auf die pag. 12 angegebene Weise zu ermitteln ist. Hat man denselben gefunden, so lässt sich die zur Verdünnung nöthige Wassermenge leicht berechnen. Man sucht zunächst, wie viel Essigsäurehydrat (oder auch wie viel wasserfreie Säure) in der zu verdünnenden Säuremenge enthalten sei und setzt dem zu Folge die Proportion an: 100 Theile Säure verhalten sich zu ihrem Procentengehalte wie die zu verdünnende Säuremenge zu x, d. h. zu der in derselben enthaltenen Menge an Säurehydrat (oder wasserfreier Säure). Hätte man z. B. die käufliche Säure zu 40 Procenten gefunden und 8 Pfund dieser Säure zu verdünnen, so entsprechen diesen 8 Pfunden 3·2 Pfunde Essigsäurehydrat, denn $100 : 40 = 8 : x = {}^{320}/_{100} = 3{\cdot}2$.

Berechnung der erforderl. Wassermenge.

In einer zweiten Proportion berechnet man hierauf, wie viel Pfund Säure von einem bestimmten Procentgehalte aus dem in der ersten Proportion ermittelten Säurehydrate erhalten werden. Wäre z. B. eine 30% Säure aus den 8 Pfunden Essigsäure darzustellen, so erfordern die 3·2 Pfund Essigsäurehydrat, welche in den 8 Pfunden Essigsäure enthalten sind, 7·46 Pfund Wasser: denn $30 : 70 = 3{\cdot}2 : x = {}^{2240}/_{30} = 7{\cdot}46$ und geben 10·66 Pfund Säure von dem bezeichneten Procentgehalte, denn $30 : 100 = 3{\cdot}2 : x = {}^{320}/_{30} = 10{\cdot}66$, es müssen also zu den 8 Pfunden Essigsäure noch 2·66 Pfund Wasser zugefügt werden, um eine Säure von 30 Procent zu erhalten.

Bezeichnet W die zur Verdünnung nöthige Wassermenge, Q das zu verdünnende Quantum der Säure, P den Procentgehalt der concentrirten und p den Procentgehalt der verdünnten Säure, welche bereitet werden soll, so ist

$$W = \left(\frac{P \times Q}{p}\right) - Q, \text{ d. h.}$$

die nöthige Wassermenge ist gleich dem Producte aus dem Säurequantum in ihren Procentgehalt dividirt durch den Procentgehalt der verdünnten Säure weniger dem Säurequantum, das verdünnt werden soll. Also im obigen Beispiele

$$W = \left(\frac{40 \times 8}{30}\right) - 8 = \left(\frac{320}{30}\right) - 8 = 10{\cdot}66 - 8 = 2{\cdot}66.$$

Verunreinigungen.

Die Reinheit der concentrirten Essigsäure wird auf die bei Acidum aceticum concentratissimum pag. 30 angegebene Weise ermittelt. Als besondere in der concentrirten Säure vorkommende Verunreinigungen sind zu nennen brenzliche Oele und Aldehyd; eine diese Beimengungen enthaltende Säure färbt sich nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure braun. Der Aldehyd wird insbesondere noch durch den Metallspiegel erkannt, welchen er in salpetersaurer Silberlösung erzeugt (vergl. unten).

Von den Verbindungen, welche mit der Essigsäure im genetischen Zusammenhange stehen, und theilweise selbst arzeneiliche Anwendung gefunden haben, sind insbesondere zu erwähnen.

Aldehyd

Der Aldehyd $C_4 H_3 O + HO$, das nächste Oxydationsproduct des Alcohols (vergl. Acetum crudum pag. 5), welches übrigens auch bei der Einwirkung oxydirender Substanzen auf die eiweissartigen Körper, auf Milchzucker und Milchsäure, ferner bei der trockenen Destillation des Holzes erhalten wird. Die Milchsäure liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein eine so reichliche Menge Aldehyd, dass sie mit Vortheil als Darstellungsmateriale benützt werden könnte, besonders da keine anderen, schwer zu beseitigenden Nebenprodukte als Wasser und Kohlensäure auftreten. Gewöhnlich bereitet man den Aldehyd aus dem Weingeist, indem man gleiche Gewichtstheile Alcohol von 0·842 sp. G. und saurem chromsaurem Kali in einem geräumigen Kolben oder Retorte mit 1½ Gewichtstheil Schwefelsäure vorsichtig vermischt und destillirt. Das Destillat wird mit dem gleichen Volum Aether geschüttelt und in die ätherische Mischung bei guter Eisabkühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Es krystallisirt Aldehyd-Ammoniak in langen rhombischen Nadeln heraus, den man hierauf mit 1½ Gewichtstheil conc. Schwefelsäure, die mit 2 Theilen Wasser verdünnt wird, zersetzt. Man destillirt den Aldehyd bei sehr guter Eiskühlung vom schwefelsauren Ammoniak ab und rectificirt denselben über Chlorcalcium. Da der Aldehyd schon bei 22° siedet, so muss die Destillation und

Rectification aus dem Wasserbade bei sehr geringer Wärme vorgenommen werden.

Der Aldehyd ist farblos, dünnflüssig, von eigenthümlichem, ätherartigem, erstickendem Geruch, in Wasser, Alcohol und Aether sehr leicht löslich, leicht entzündbar und eben so leicht in wässeriger Lösung zu Essigsäure oxydirbar. Mit Ammoniak vereinigt er sich zu einer krystallinischen Verbindung; in gepaarter Verbindung mit Ameisensäure bildet er die Milchsäure.

Der Aldehyd zeichnet sich vorzüglich durch die besondere Leichtigkeit aus, mit der er in isomere Modificationen übergeht; in verschlossenen Gefässen aufbewahrt verwandelt er sich in Metaldehyd und Elaldehyd, ersterer ist krystallinisch, fast geruchlos, letzterer bleibt noch bei + 2° flüssig, riecht dem Pfeffermünzstearopten ähnlich, wird durch Kalilauge nicht verändert und geht mit Ammoniak keine Verbindung ein. Wird der reine Aldehyd bei 0° mit seinem halben Volum Wasser vermischt und mit einer Spur Schwefel- oder Salpetersäure zusammengebracht, so bildet sich nebst Metaldehyd eine in Wasser wenig lösliche, bei 125° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, die bei längerer Berührung mit Wasser eine stark sauer reagirende Lösung bildet, aus der zuweilen Krystalle anschiessen, und welche in höherer Temperatur mit Säuren in Berührung gebracht sich wieder in gewöhnlichen Aldehyd verwandelt.

Der gewöhnliche Aldehyd in wässeriger Lösung färbt sich, mit Kali erwärmt, braun und scheidet einen harzartigen Körper ab, mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak vermischt bedeckt sich das Gefäss, ohne dass eine Gasentwicklung stattfindet, mit einem spiegelnden Metallüberzug; Schwefelsäure färbt den Aldehyd braun, endlich schwarz. Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Cyansäure bilden mit dem Aldehyd eigenthümliche Verbindungen.

Aceton. Das Aceton, Essiggeist, Essigalcohol $C_6 H_6 O_2$ hat Hastings unter dem Namen Naphta in den Arzeneischatz eingeführt und zu vielen Verwechslungen mit anderen organischen Verbindungen Anlass gegeben, indem er denselben auch unter dem Namen Spiritus pyroaceticus s. Aether lignosus empfohlen hat, letzterer Name bezeichnet aber auch die spirituösen Bestandtheile des Holzessigs (vergl. diesen Artikel), Holzgeist und das essigsaure Methyloxyd.

Das Aceton ist das Zersetzungsproduct der essigsauren Salze unter der Einwirkung höherer Temperatur, und entsteht dadurch, dass aus den Elementen der Essigsäure 1 Atom Kohlensäure austritt. $C_4H_3O_3 + CaO = CaO, CO_2 + C_3H_3O$. Meist sind dem Aceton noch andere Producte der trockenen Destillation beigemengt. Das Aceton bildet sich auch bei der trockenen Destillation von Gummi, Zucker, Stärke, Wein- oder Citronensäure mit überschüssigem Kalk. Am vortheilhaftesten bereitet man das Aceton aus dem Bleizucker, indem man 4 Theile desselben mit 1 Theile Kalk innig gemengt aus eisernen oder Glasgefässen sehr langsam bis zur Rothgluth erhitzt. Das in der gut abgekühlten Vorlage gesammelte, mit Brandölen verunreinigte Destillat wird hierauf mit einem fetten Oele geschüttelt, welches die Brandöle aufnimmt, hierauf wiederholt über Kalk, zuletzt über Chlorcalcium rectificirt; es hält übrigens schwer, ein vollkommen reines Präparat darzustellen. 8 Pfund Bleizucker geben ungefähr 10—11 Unzen reines Aceton.

Das Aceton ist eine farblose, wasserhelle, bei 56° siedende Flüssigkeit vom sp. G. 0·792, von eigenthümlichem, durchdringendem, dem Essigäther ähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, mit Wasser, Alcohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, luftbeständig, wenn es vollkommen rein ist, enthält es dagegen auch nur Spuren von Brandölen, so färbt es sich an der Luft bald braun, es ist leichter entzündbar als Weingeist, mit Kali bei Zutritt der Luft in Berührung erleidet es eine Zersetzung und färbt sich braun, Schwefelsäure entzieht dem Aceton Wasser, überhaupt hat dasselbe in seinem chemischen Verhalten viele Aehnlichkeit mit den Alcoholen.

Die charakteristischen Merkmale, durch welche das Aceton erkannt wird, sind das sp. G., der Siedepunkt und das Verhalten zu Kali bei Zutritt der Luft. Die wässerige Lösung des Acetons scheidet letzteres nach Zusatz von Kali, von Chlorcalcium und mehreren anderen Salzen ab, indem diese mit dem Wasser Lösungen bilden, mit welchen sich das Aceton nicht mischen lässt.

---

8. Acidum benzoicum.

Benzoesäure.

Flores Benzoës. Acidum benzoylicum. Sal acidum s. essentiale Benzoës.

℞

Grob gepulverte Benzoe . . . . . *ein Pfund.*

Gebe es auf den flachen Boden einer runden, eisernen Pfanne (von 8—9″ Durchmesser und 2—3″ Höhe). Ueber die Pfanne spanne lockeres Löschpapier, so, dass es dieselbe mit seinen Rändern verschliesse, was durch Ankleben mittelst Stärkekleister bewerkstelliget wird. Auf die Pfanne setze einen conischen Hut von starkem Papiere, dessen Spitze gut verschlossen ist und der mit einer Schnur festgebunden wird.

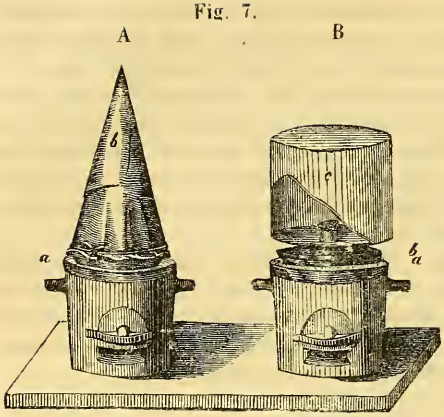
Ist die so zubereitete Pfanne in ein Sandbad gestellt, so werde durch vier bis sechs Stunden bei gelindem und gleichmässigem Feuer sublimirt. Nach dem Erkalten bewahre die in dem Papierhute hängenden Benzoesäure-Kryställchen in einem Glasgefässe auf.

Die Kryställchen seien blätterig oder sechsseitige Nadeln, weiss, perlmutterglänzend, von angenehmem Benzoegeruch, von schwach süssem, hierauf säuerlich scharfem, kratzendem Geschmack. In der Hitze sollen sie schmelzen und dann unter Aufkochen sich in Husten erregenden Dämpfen verflüchtigen. Ein Theil Benzoesäure soll sich in 200 Theilen kaltem, in 25 Theilen warmem Wasser, und leicht in höchst rectificirtem Weingeist auflösen.

Das Verfahren zur Bereitung der Benzoesäure, der Mohr'schen Pharmacopoea universalis entlehnt, ist in der vorstehenden

Erläuterungen über das Verfahren.

Fig. 7.



schrift so genau angegeben, dass nur wenig hinzuzufügen ist, Fig. 7 *A* gibt die Abbildung des empfohlenen Apparates. Wesentlich zur Erzielung eines reinen Productes und einer grösseren Ausbeute ist 1. die Anwendung einer flachen Schale, damit das gröblich gepulverte Harz keine zu hohe Schichte bilde, in der zu unterst bereits die trockene Destillation einträte, während aus den obern Partien die Benzoesäure noch nicht einmal verflüchtiget würde. 2. Die Reglung der Hitze, welche nicht 200° übersteigen soll, damit so wenig als möglich brenzliche Producte entwickelt werden, welche dem Präparate einen widerlichen Geruch ertheilen.

3. Die Sorge für eine passende Abkühlung des Papierhutes, der, wenn er unmittelbar der Sublimationswärme ausgesetzt ist, die Benzoesäure durch seine Poren entweichen lässt. Die Pharmacopöe hat desshalb die Anwendung des Sandbades empfohlen.

4. Muss auf irgend eine Weise das Zurückfallen der Benzoesäure in die schmelzende Harzmasse verhütet werden, diesen Zweck erfüllt das über die Pfanne gespannte Papier, welches zugleich dazu dient, das Uebermass der öligen Bestandtheile aufzufangen, welche während der Sublimation entweichen.

Bei Anwendung von ein Pfund Benzoe ist meist die Sublimation in vier Stunden beendet, wenn anders die Wärme gleichmässig erhalten wurde. Wird die Temperatur rasch und zu sehr gesteigert, so erleidet man Verlust, indem einerseits zu viel brenzliche Producte das Destillat verunreinigen, anderseits die Benzoesäure in dem Papierhute nicht völlig verdichtet wird. Bei sorgfältiger Arbeit erhält man aus guter Benzoe höchstens 10—12 Procent Säure. Ist die Operation beendet und die Pfanne erkaltet, so trennt man den Papierhut von der Pfanne mit der Vorsicht, dass die anhaftende Säure nicht beim Wegnehmen herausfalle. Es ist das kürzeste, den Hut nahe am Rande der Pfanne mit einem scharfen Messer rund um abzuschneiden, was leicht ohne Erschütterung desselben geschehen kann und ihn dann nach

einer Seite abwärts geneigt abzunehmen; man hat auch empfohlen, den Apparat geradezu umzukehren, damit die Krystallnadeln nicht auf das mit Oel getränkte Löschpapier fallen und so verunreiniget werden können; man hat aber bei diesem Rathe vergessen, dass die auf dem Löschpapier sitzenden und meist gelb gefärbten Krystalle beim Umwenden des Apparates jedenfalls mit den reinen farblosen, an den Wänden des Hutes sitzenden vermengt werden, ja selbst Oeltropfen auf dieselben fallen können.

Apparat von Mohr.

Will man den Verlust an Benzoesäure während der Sublimation und jeder gröberen Verunreinigung mit brenzlichen Oelen am sichersten begegnen, so kann der von Mohr Fig. 7. B. empfohlene Apparat benützt werden. Er besteht aus einer flachen Pfanne *a*, welche mit einem gut anschliessenden Trichter *b* aus Weissblech mit weiter und kurzer Oeffnung bedeckt wird. Auf dem kurzen Trichterhals, dessen Oeffnung mit einem Tüllfleck überbunden werden kann, steckt eine geräumige Schachtel von Pappendeckel, die innen mit Glanzpapier überzogen wird. Die Fugen zwischen Trichter und Pfanne werden mit Papierstreifen verklebt. Die Dämpfe der Benzoesäure werden in der geräumigen Schachtel besser verdichtet als in dem Papierhute, weil dieselbe von allen Seiten von kalter Luft umgeben ist, und daher eine Erwärmung nicht stattfinden kann.

Den einfachsten Apparat zur Darstellung der Benzoesäure empfiehlt die Vorschrift der französischen Pharmacopöe, sie bedeckt den einen irdenen Topf, in welchen das gepulverte Benzoeharz kommt, mit einem zweiten ebenso grossen, der in der Mitte ein Loch hat, damit die Dämpfe entweichen können; nach einstündigem Erwärmen wird die Operation unterbrochen, 40 Theile Benzoesäure ist die Ausbeute aus 1000 Theilen Benzoe! —

Verfahren von Wöhler.

Wöhler (Annal. d. Chem. Bd. 49, S. 249) gibt zur Darstellung der Benzoesäure ein Verfahren an, bei dem der ganze Benzoesäuregehalt des Harzes gewonnen werden kann, ohne dass die so dargestellte Säure sich im Geruche von der sublimirten unterscheidet. Er löst gepulverte Benzoe in dem gleichen Volumen höchst rectificirten kochenden Alcohols, vermischt die heisse Lösung nach und nach mit so viel rauchender Salzsäure, dass das Harz gefällt zu werden beginnt und unterwirft die Masse der Destillation. Die Benzoesäure verwandelt sich hierbei in Benzoeäther und destillirt ab, die Destillation wird so lange fortgesetzt, als es die Consistenz der Masse gestattet. Man lässt hierauf den Retorteninhalt etwas abkühlen, giesst heisses

Wasser hinzu und destillirt von Neuem, so lange noch Benzoeäther übergeht. Das im Destillationsgefässe zurückbleibende Wasser giesst man siedend heiss vom Harze ab, es scheidet sich beim Erkalten noch Benzoesäure daraus ab. Das Destillat wird mit Aetzkalilösung digerirt, bis aller Benzoeäther zersetzt ist, hierauf zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoesäure aus.

Scheele u Stenhouse. Auch auf nassem Wege durch Zerlegung der Benzoe mittelst Alkalien oder alkalischen Erden wird die Benzoesäure dargestellt. Das beste Verfahren hierzu ist das von Scheele empfohlene mit den Modificationen, welche Stenhouse Annal. d. Chem., Bd. 51, S. 436 angebracht hat. Man soll gleiche Gewichtstheile fein gepulvertes Benzoeharz mit Kalkhydrat innig mischen und die Masse so lange wiederholt mit Wasser kochen, als sich noch benzoesaurer Kalk auflöst. Die filtrirte Lösung auf $^1/_6$ des Volumens verdampft, wird zur Zerstörung des Farbstoffes mit etwas concentrirter Bleichkalklösung versetzt, dann zum Sieden gebracht und ein geringer Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt. Das Sieden wird so lange fortgesetzt, bis alles freie Chlor entwichen ist. Die Benzoesäure scheidet sich beim Abkühlen in beinahe farblosen Krystallen ab, durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die gewöhnlich noch beigemengte geringe Quantität einer harzigen Substanz entfernt.

Bemerkungen über die Verschiedenheit d. Präparates nach d. Darstellungsmethode. Der auf diese Weise dargestellten Benzoesäure fehlt der angenehme Vanille ähnliche Geruch, welcher der auf trockenem Wege gewonnenen Säure zukommt. Aerztlicher Seits setzt man die medicamentösen Wirkungen der Benzoesäure grossentheils auf Rechnung dieses riechenden Stoffes, und man will beobachtet haben, dass die geruchlose Säure keine besondern Arzneiwirkungen hervorbringt. Als ein völlig indifferenter Körper kann aber doch die Benzoesäure nicht erklärt werden, da durch so viele Versuche dargethan ist, dass sie als Hippursäure in den Harn übergeht, mithin in einen Excretionsstoff verwandelt wird, der bei gewöhnlichen Lebensverhältnissen in solcher Menge nicht ausgeschieden wird, als diess nach dem Genusse der Benzoesäure der Fall ist. Wenn auch diese Säure unzenweise genossen keine Unbehaglichkeit erzeugt, so folgt daraus noch nicht, dass sie für die Statik des chemisch vitalen Processes eine zu vernachlässigende Grösse sei. Es heisst sich in das Bereich der decillionsten Verdünnungen verirren, wenn man eine Substanz, deren Dasein nur mehr durch den Geruchsinn wahrzunehmen ist, als heilkräftig erklärt

und darüber ihren Träger, von dem es erwiesen ist, dass er nicht in der Form aus dem Organismus tritt, in welcher er in denselben aufgenommen wurde, als völlig werthlos vernachlässiget. Häufig wird der Riechstoff der Benzoesäure mit den empyreumatischen Oelen identificirt, welche die Ursache der gelben Färbung einer unrein sublimirten Benzoesäure sind. Der Riechstoff der Benzoesäure ist aber nicht das Product der trockenen Destillation, sondern er ist in der Benzoe selbst enthalten und verflüchtiget sich nur zum Theile zugleich mit den Dämpfen der Benzoesäure. Diese Verwechslung ist auch Ursache, dass man gerade eine gelb gefärbte Benzoesäure in arzneilicher Beziehung der farblosen vorzieht. Die gelbe Färbung rührt von brenzlichen Oelen her; will man ein mit diesen verunreinigtes Präparat, so wäre es wahrlich nicht nöthig, besondere Apparate zu construiren, durch welche diese Verunreinigung möglichst verhütet wird, man müsste gerade das Gegentheil anstreben, und jedenfalls die Hitze höher steigern als bisher empfohlen wurde. Dass man indess ärztlicher Seits blos den Riechstoff und nicht das brenzliche Oel am Präparate schätzt, beweist schon der Umstand, dass alle Pharmacopöen eine farblose oder nur schwach gelb gefärbte Säure verlangen.

Vorkommen der Benzoesäure.

Die Benzoesäure ist in der Benzoe fertig gebildet enthalten; C. Kopp fand 14·0—14·5 Benzoesäure in dem von ihm untersuchten Harze. Als eine in höherer Temperatur flüchtige Verbindung kann diese Säure durch Sublimation erhalten werden, es scheint aber, dass sich auch aus den Harzen der Benzoe bei der trockenen Destillation diese Säure bilde, denn wird von Benzoesäure befreites Benzoeharz vorsichtig destillirt, so erhält man zuerst eine feste Substanz (wahrscheinlich den Riechstoff der Benzoe?), hierauf ein anfänglich rosenrothes, dann dunkelgefärbtes Destillat, in dem Benzoesäure aufgelöst ist. Hieraus erklärt sich auch die Erfahrung, dass der Sublimationsrückstand, wenn er gepulvert wieder erhitzt wird, abermals eine nicht ganz unbeträchtliche Menge Benzoesäure liefert.

Die Benzoesäure ist sowohl in freier Form wie auch als Benzoeäther im Tolubalsam enthalten, sie findet sich im Drachenblut, neben Zimmtsäure im Acaroidharz im Guajacholz, man glaubt sie auch in den Tonkabohnen, im Steinklee, in der Alantwurzel, in der Vanille gefunden zu haben, im Bibergeil soll sie gleichfalls vorkommen. Sie findet sich im faulen Menschenharn und im Harne der Pflanzenfresser offenbar als Zersetzungsproduct der Hippursäure. Sie bildet sich durch

Oxydation aus dem Bittermandelöl und tritt auch als Oxydationsproduct der Eiweisskörper und ihrer Abkömmlinge auf.

Eigenschaften. Nebst den von der Pharmacopöe bereits angeführten Eigenschaften der Benzoesäure ist noch zu bemerken, dass ihr Schmelzpunkt bei 120·5° und ihr Siedepunkt bei 239° liegt, dass sie in Aether und in fetten Oelen sich auflöst, aus 14 Aeq. Kohlenstoff, 5 Aeq. Wasserstoff und 3 Aeq. Sauerstoff nebst einem Aeq. basischen Wasser $C_{14}H_5O_3 + HO$ besteht, in der Glühhitze in Kohlensäure und Benzol zerfällt ($C_4H_5O_3 + HO = C_{12}H_6$ (Benzol) $+ 2\ CO_2$) bei Einwirkung des Sonnenlichtes an Chlor 1—3 Aeq. Wasserstoff abtritt und dagegen eine entsprechende Aequivalentenmenge Chlor aufnimmt und sich solcher Art in Chlorbenzoesäure verwandelt, mit rother rauchender Salpetersäure behandelt unter Abgabe von 1 Aeq. Wasserstoff Nitrobenzoesäure $C_{14}H_4(NO_4)O_3 + HO$ bildet, mit Phosphorsuperchlorid gelinde erwärmt in Chlorbenzoyl ($C_{14}H_5O_2Cl$) übergeht, mit wasserfreier Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die sogenannte Benzoeschwefelsäure erzeugt.

Gerhardt hat in neuester Zeit die wasserfreie Benzoesäure darstellen gelehrt. Am vortheilhaftesten stellt man diese wasserfreie Säure aus dem benzoesauren Natron dar, indem man etwas mehr als die fünffache Menge dieses Salzes mit Phosphoroxydchlorid (PO_2Cl_3) unter fortwährendem Umrühren nach und nach mengt und dann bis 150° so lange erhitzt, bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist, das Product wird mit kaltem, mit etwas Soda versetztem Wasser gewaschen und dann entweder aus Alcohol umkrystallisirt oder durch Destillation gereinigt.

Die wasserfreie Benzoesäure destillirt bei 310° unverändert als farbloses Oel ab, welches zu spitzen Rhomben oder nadelförmigen Prismen erstarrt. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alcohol und Aether löslich von neutraler Reaction. Bei 42° schmilzt sie und unter Wasser geschmolzen bleibt sie lange flüssig, durch heisses Wasser wird sie langsam in Benzoesäurehydrat verwandelt.

Reagentien. Mit den Basen bildet die Benzoesäure Salze, von denen die meisten in Wasser und Alcohol löslich sind. Aus diesen Lösungen kann die Benzoesäure, welche zu den schwächeren Säuren gehört, durch Säuren abgeschieden werden, sie erzeugt, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, bei diesen Zersetzungen eine milchige Trübung, welche aber beim Erwärmen schwindet, aus der klaren Lösung scheiden sich hierauf Krystallnadeln ab. Mit Chromsäure erhitzt, gibt die Ben-

zoesäure kein Bittermandelöl, das bei der gleichen Behandlung der Zimmtsäure erhalten wird. In organischen Beimengungen lässt sich die Benzoesäure am besten durch Ausziehen mit Aether, in dem die Benzoesäure sehr leicht löslich ist, auffinden; man erhält beim Verdunsten der ätherischen Lösung Krystalle, die durch ihre Flüchtigkeit und ihr Lösungsverhältniss zu Wasser sehr leicht erkannt werden können. Von der Hippursäure unterscheiden sie sich durch ihre leichtere Löslichkeit in Aether und dass sie sich bei 200° vollkommen verflüchtigen, während die Hippursäure bei dieser Temperatur noch kaum zersetzt wird.

Kriterien ihrer Reinheit.

Die officinelle Benzoesäure soll weiss oder nur wenig blassgelb gefärbt sein, angenehm vanilleartig, nicht brenzlich riechen, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigen und dabei weder einen kohligen Rückstand, der von beigemengten empyreumatischen Oelen oder in Ausnahmsfällen von der Hippursäure stammen könnte, noch Aschenbestandtheile (die eine auf nassem Wege dargestellte und nachlässig gereinigte Säure verriethen) zurücklassen. Ihre wässerige Lösung darf kein Harz ungelöst zurücklassen, eine so grobe Verunreinigung würde indess schon durch das Aussehen sich verrathen.

Fälschungen.

Fälschungsmittel der Benzoesäure sind: 1. Salmiak verräth sich durch den Geschmack und die wässerige Lösung würde mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag erzeugen, beim Auflösen der Krystalle in Kalilauge würde sich Ammoniak entwickeln. 2. Borsäure bleibt als feuerbeständiger Rückstand, der die Alcoholflamme grün färbt und feuchtes Curcumapapier bräunt. 3. Gyps ist gleichfalls feuerbeständig, löst sich nicht in Säuren und Alkalien, aber in viel Wasser und gibt in dieser Lösung mit Chlorbaryum sowohl als mit Kleesäure einen Niederschlag.

Chemische Constitution.

Man betrachtet die Benzoesäure im Geiste der Radicaltheorie als die höchste Oxydationsstufe des Radicals Benzoyl, wesshalb sie auch den Namen Benzoylsäure erhalten hat. Dem Benzoyl geben einige Chemiker die Formel $C_{14}H_5O_2$, andere dagegen die Formel $C_{14}H_5$. Das Bittermandelöl steht in chemischer Beziehung zur Benzoesäure in demselben Verhältnisse wie der Aldehyd zur Essigsäure, es ist nicht unwahrscheinlich, dass aber das Radical des Bittermandelöls anders als das der Benzoesäure zusammengesetzt ist, und dass ersteres $C_{14}H_5$, letzteres dagegen $C_{14}H_5O_2$ ist. Die Zahl der Benzoylverbindungen ist sehr gross, denn man kennt nicht blos die Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod,

Cyan u. s. w., sondern auch eine grosse Reihe von Substitutionsproducten, indem der Wasserstoff des Radicals sowohl durch Elemente als durch Verbindungen, wie Untersalpetersäure u. dgl. vielfache Vertretungen zulässt, ohne dass hierdurch der Charakter der Benzoylverbindungen verloren geht, im Gegentheile büssen die den Wasserstoff vertretenden Elemente und Verbindungen ihre specifischen Charaktere derart ein, dass sie durch die gewöhnlichen Reagentien gar nicht entdeckt werden können. So z. B. lässt sich in der Chlorbenzoesäure das Chlor nicht durch salpetersaures Silberoxyd nachweisen und in der Benzoeschwefelsäure die Schwefelsäure nicht durch Barytsalze als Niederschlag fällen.

---

9. Acidum boracicum.

Borsäure.

Acidum boricum, Sal acidus Boracis, Sal sedativus Hombergi.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es seien blätterige, weisse, perlmutterglänzende, geruchlose Krystalle, die sich leicht in heissem Wasser und in höchst rectificirtem Weingeist, dessen Flamme sie grün färben, lösen lassen.

Sie dürfen nicht mit Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure verunreiniget sein. Die unreinen sollen durch eine neue Krystallisation gereiniget werden.

Die Borsäure kommt gegenwärtig im Zustande ziemlicher Reinheit, oft selbst chemisch rein in den Handel.

Vorkommen u. Gewinnung der Borsäure.

Man hatte bis zum Anfang und selbst bis in das zweite Decennium unseres Jahrhunderts die Borsäure immer aus dem Borax durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure dargestellt, erst in neuerer Zeit hat man es gelernt, die natürlich vorkommende Borsäure auf eine vortheilhafte Weise zu gewinnen, so dass gegenwärtig die Borsäure zur Bereitung höchst bedeutender Mengen von Borax dient.

Die grösste Menge Borsäure wird gegenwärtig im Toscanischen durch Condensation der borsäurehältigen Wasserdämpfe (Suffion) gewonnen, welche daselbst in mehreren Orten der Erde entströmen und in eigends hiezu angelegten Bassins durch eingeleitetes Quell-

wasser abgekühlt werden. Das borsäurehältige Wasser, welches vom mitgerissenen Schlamme, Gyps, Thon etc. trübe ist, wird in grosse Reservoirs geleitet, damit es sich kläre und hierauf in bleiernen terrassenförmig übereinander aufgestellten Pfannen, deren untere Fläche von dem Dampfstrome einiger Suffionen erhitzt wird, verdampft. Man zapft die rückständige Lauge in mit Blei ausgefütterte Krystallisationskästen ab, bringt die erhaltenen Krystalle in Körbe zum Abtropfen und endlich in eine Trockenkammer, die gleichfalls ihre Wärme von einer Suffione empfängt. Nur durch diese sinnreiche Benützung der Wärme, welche die Dämpfe der Suffionen liefern, und dadurch die Anwendung jedweden Brennstoffes entbehrlich machen, konnte die Gewinnung der natürlichen Borsäure mit Vortheil betrieben werden. Die jährliche Ausbeute beträgt über anderthalb Millionen Pfund. Das Product selbst ist jedoch keineswegs rein, es enthält bis 20 Procent fremdartige Beimengungen, die vorzüglich aus schwefelsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden und aus Kieselerde bestehen; indess lässt sich aus der rohen Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren die reine Säure gewinnen.

Darstellung aus Borax.

Will man Borsäure aus dem Borax, der seiner Zusammensetzung nach saures borsaures Natron ist, darstellen, so ist es jedenfalls zweckdienlicher, Salzsäure zur Zersetzung anzuwenden, als Schwefelsäure, denn wenn gleich die Borsäure jede der beiden Säuren hartnäckig zurückhält, so lässt sich doch die Salzsäure durch Erwärmen leichter austreiben als die Schwefelsäure; von jeder dieser Säuren muss man so viel anwenden, dass die Flüssigkeit merklich sauer reagirt. Zu empfehlen ist es ferner, heisse concentrirte Lösungen des Borax (4 Thle. Wasser auf 1 Thl. Borax) zu zersetzen, damit die Borsäure während des Erkaltens herauskrystallisiren könne. Aus verdünnten Lösungen erhält man kein reineres Präparat, und man hat nur die Kosten einer weitläufigen Verdunstung (im Wasserbade), bei der, wenn sie zu rasch geschieht, Borsäure zugleich mit den Wasserdämpfen verloren geht. Die erst erhaltenen Borsäure-Krystalle lässt man gut abtropfen, wäscht sie mit etwas kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus einer siedend heissen Lösung. Hätte man Schwefelsäure zur Zersetzung genommen, so müssten die zuerst erhaltenen Krystalle durch Glühen im Platintiegel von der anhängenden Schwefelsäure befreit und dann umkrystallisirt werden.

Eigenschaften.

Die Borsäure enthält ein Aeq. Bor, 3 Aeq. Sauerstoff und in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt noch 3 Aeq. Kry-

BOSTON MEDICAL LIBRARY 1823

stallwasser (43 Proc.). Bei 80° getrocknet verlieren die Krystalle die Hälfte des Wassers, so dass $2\ BO_3 + 3\ HO$ (28 Proc. Wasser) zurückbleibt. Anhaltend bis 160° erhitzt, entsteht eine glasige Masse, die nur mehr 12 Procent Wasser enthält, aber in der Glühhitze unter starkem Aufblähen wasserfrei wird, und dann bei dem Erkalten zu einem farblosen Glase (glasige Borsäure) gesteht. Die krystallisirte Säure fordert 25 Thle. kaltes und 3 Thle. heisses Wasser zur Lösung, diese schmeckt nur schwach, kaum sauer, färbt Lackmuspapier weinroth, Curcumaepapier dagegen braun, diese braune Färbung tritt sowohl beim Trocknen des Papiers als auch bei Zusatz von Säuren, insbesondere Salzsäure noch stärker auf, so dass dieses Verhalten das sicherste Mittel ist, selbst die geringsten Spuren von Borsäure noch deutlich nachzuweisen.

Obwohl die Borsäure eine feuerbeständige Verbindung ist, und für sich geglüht den stärksten Hitzegraden widersteht, so verflüchtigt sie sich doch in bemerkbarer Menge, wenn ihre wässerige und noch mehr, wenn ihre weingeistige Lösung verdunstet wird, der Verlust kann 2 bis 4 Procent und darüber betragen.

Die Borsäure ist auf nassem Wege eine sehr schwache Säure, sie kann nur bei Siedhitze in concentrirter Lösung die Kohlensäure aus ihren Verbindungen abscheiden, von allen übrigen Säuren dagegen wird sie bei gewöhnlicher Temperatur von den Basen, die mit ihr verbunden sind, getrennt. Schon ein reichlicher Zusatz von Wasser ist nach Rose's Versuchen hinreichend, den Borax in freie Säure und Natron zu zerlegen. In der Schmelzhitze hingegen treibt die Borsäure selbst die stärksten Säuren, wenn sie gasförmig werden können, aus ihren Verbindungen aus. Die alkalische Reaction der Salzbasen hebt sie nur dann auf, wenn sie denselben in grossem Ueberschuss zugesetzt wird, und es reagiren gewöhnlich selbst aus solchen Lösungen anschiessende Salze alkalisch. Nur die borsauren Alkalien sind im Wasser löslich, die übrigen borsauren Salze sind schwer löslich, aber keines wird aus der wässerigen Lösung vollständig gefällt, wesshalb die directe quantitative Bestimmung der Borsäure so schwierig ist. Durch Glühen mit Kohle oder Phosphor lassen sich die borsauren Metalloxyde nicht reduciren.

Reagentien. Um die Borsäure in Substanzen, z. B. Mineralien etc. darzuthun, benützt man insbesondere ihre Eigenschaft, der Alcoholflamme eine spargelgrüne Färbung zu ertheilen. Da aber auch andere Stoffe, Chloräther und Kupfersalze diese Eigenschaft besitzen, so ist bei

Vornahme dieser Reaction einige Vorsicht nöthig. Vor allem muss man sich von der Abwesenheit des Kupfers überzeugen, und wäre dieses Metall in der auf Borsäure zu prüfenden Substanz enthalten, so müsste man vor allem dasselbe durch Auflösen der Substanz und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entfernen. Da ferner nur die freie Borsäure und nicht die borsauren Salze die Alcoholflamme grün färben, so muss in letzteren dieselbe zuerst frei gemacht werden, was durch Zusatz von Schwefelsäure geschieht, es ist zweckmässig, diese Mischung der Substanz mit Schwefelsäure einige Zeit zu erwärmen, um die etwa vorhandene Salzsäure zu entfernen, welche bei Gegenwart von Weingeist und Schwefelsäure Chloräther bilden würde, der gleichfalls mit grüner Flamme brennt. Erst nachdem dieses geschehen, giesst man in die Schale etwas Alcohol, den man zum Kochen erhitzt und dann anzündet. Rührt man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe auf, so zeigt vorzüglich der am Glasstabe hängende Weingeist die grüngefärbte Flamme. Bei sehr kleinen Mengen von Borsäure bemerkt man eine deutliche Färbung der Flamme erst, wenn diese dem Erlöschen nahe ist.

Entdeckung der Borsäure in Mineralwässern.

Sucht man die Borsäure in Mineralwässern auf, so muss man zuerst das Wasser nach einem Zusatz von kohlensaurem Alcali concentriren, dann eine Probe davon mit Salzsäure ansäuern, endlich Curcumaepapier hineintauchen und dieses abtrocknen lassen, eine braune Färbung verräth die Säure, die Alcoholflamme ist meist zu wenig empfindlich, um die Spuren von Borsäure zu entdecken, welche man in manchen Mineralwässern aufgefunden hat.

Kriterien der Reinheit.

Die Borsäure darf, wenn sie vollkommen rein ist, weder einen salzigen (von schwefelsaurem Natron) noch einen stark sauren Geschmack haben (von anhängender Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure), sie soll sich in Weingeist, ohne Rückstand zu lassen, lösen (im Gegentheile enthält sie Salze), und weder mit salpetersaurem Silberoxyd noch mit Chlorbaryum versetzt einen Niederschlag erzeugen.

Ueber das Verhalten der Borsäure zu jenen organischen Körpern, welche die näheren Bestandtheile des Organismus sind, weiss man gar nichts, und die Chemie versagt über die arzneiliche Wirkung dieser Säure jedwede Aufklärung.

† 10. Acidum chloronitrosum.

Salpetersalzsäure.

Acidum nitroso-muriaticum. Aqua regia.

℞

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure . . . . . *zwei Theile.*
Concentrirte Salpetersäure . . . . . *einen Theil.*

Ist ex tempore zu bereiten.

Bestandtheile. Nach Gay Lussacs Untersuchungen über die Bestandtheile des Königswassers ergibt sich, dass beim Vermischen von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure stets 3 Aequivalente der ersteren und 1 Aeq. der letztgenannten Säure in Wechselwirkung treten, Wasser gebildet, Stickoxyd und Chlor frei werde; das Stickoxyd (NO_2) vereinigt sich je nach Umständen, entweder mit 1 oder mit 2 Aeq. Chlor, ein Theil Chlor aber bleibt frei, so dass das Königswasser eine gemeinschaftliche Lösung von freiem Chlor von NO_2Cl_2 oder NO_2Cl oder von diesen beiden zugleich im Wasser ist. Die Verbindungen des Stickoxyds mit Chlor können als salpetrige Säure (NO_3) und als Untersalpetersäure (NO_4) betrachtet werden, in welchen 1 und respective 2 Aequiv. Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. Ihre Bildung kann man sich dadurch erklären, dass der Wasserstoff von 3 Aequiv. Chlorwasserstoffsäure durch den Sauerstoff von 1 Aeq. Salpetersäure zu Wasser oxydirt wurde, und dass je nach der verschiedenen Temperatur und dem Concentrationsgrade der angewandten Säuren das Stickoxyd entweder 2 oder 1 Aeq. Chlor chemisch gebunden habe, im ersteren Falle bleibt 1, im letzteren Falle sind 2 Aeq. Chlor in freiem Zustande in dem Gemische enthalten. Die Einwirkung der beiden Säuren geht um so langsamer vor sich, je kälter und verdünnter sie sind, und erfolgt selbst dann nicht sogleich, wenn sehr concentrirte Säuren genommen werden. Die Wärme befördert den Process, man sieht, dass sich die Flüssigkeit in dem Grade dunkler färbt, als die Erwärmung vor sich geht. Der gelbe Dampf, welchen das Königswasser ausstösst, ist ein Gemenge von freiem Chlor und den beiden erwähnten Verbindungen, von welchen die eine Chloruntersalpetersäure NO_2Cl_2, die andere $NOCl_2$ chlorsalpetrige Säure genannt wird. Sie lassen sich vom Chlor mittelst Destillation und starker Abkühlung trennen, indem sie in sehr niederer Temperatur eine bei — 7° siedende Flüssigkeit bilden.

Das Wirksame des Königswassers sind weniger diese beiden Verbindungen als das freie Chlor, denn wenn man Gold in Königswasser löst, so entwickelt sich allerdings Chloruntersalpetersäure, aber kein freies Chlor, ein Beweis, dass nur letzteres das Gold angreift; Silber dagegen, Kupfer, Quecksilber, Eisenchlorür, arsenige Säure entwickeln aus dem Königswasser Stickoxydgas, es wird also in diesen Fällen auch den Chlorhältigen Säuren das Chlor entzogen, Zinnchlorür entwickelt Stickoxydul und wasserzersetzende Metalle z. B. Zinn lösen sich, wenn Salzsäure hinreichend vorhanden ist, ohne Gasentwicklung auf, indem der Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak übergeht.

Beim Auflösen der Metalle in Königswasser bilden sich immer die höchsten Chlorverbindungen, einige Stoffe z. B. der Schwefel (in Schwefelmetallen) werden bei der Behandlung mit Königswasser oxydirt. Nur zur Auflösung des Platins muss das Königswasser aus sehr concentrirten Säuren bereitet werden. Die Wirkung des Königswassers wird durch mässiges Erwärmen befördert, durch Kochen der Mischung aber beschränkt, weil dabei gerade der wirksamste Bestandtheil, das Chlor, unbenutzt verloren geht.

---

11. Acidum citricum.

Citronsäure.

Acidum Citri.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Farblose rhombische Krystalle von angenehmem aber stark saurem Geschmack, die an der Luft unveränderlich sind, in gelinder Wärme verwittern, in höherer Temperatur schmelzen, bei 150° C. zersetzt werden und sich in ihrem gleichen Gewichte Wasser sehr leicht lösen sollen.

Sie darf nicht mit Weinsäure, mit Schwefelsäure, mit Kalk und Metallen verunreiniget sein.

Darstellung aus dem Citronensafte.

Die Citronsäure wird fabriksmässig aus dem Safte der Citronen dargestellt. Man wählt die schlechtere Sorte dieser Früchte, welche als Waare nicht mehr verwerthet werden kann, presst sie aus, klärt den Saft durch Aufkochen mit Eiweiss, colirt, sättiget ihn bei 90° mit kohlensaurem Kalk, zuletzt mit etwas Kalkmilch. Beim

Kochen der Lösung scheidet sich der citronsaure Kalk aus, er wird gesammelt, gewaschen, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann mit so viel Schwefelsäure, die mit Wasser zuvor verdünnt wird, zersetzt als der verbrauchten Gewichtsmenge Kalk entspricht. Durch Erwärmen befördert man die Zersetzung. Der gebildete Gyps wird durch Filtration von der citronsauren Lösung getrennt, diese bei gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdampft. Die Säure scheidet sich nach längerem Stehen in grossen wasserhellen, meist noch gelb gefärbten Krystallen ab, sie werden durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mit Kohle gereinigt. Die Krystallisation wird durch einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure begünstigt, dagegen durch die Anwesenheit von citronsaurem Kalk verzögert.

Der Saft von faulen Citronen muss vorerst der Gährung überlassen werden, wornach er vollkommen klar geworden vom schleimigen Bodensatz abfiltrirt und dann wie angegeben weiter behandelt wird.

Aus dem Safte der Johannisbeeren.

Auf ähnliche Weise kann man aus dem Safte der Johannisbeeren die Citronensäure gewinnen. Man lässt den Saft vorerst gähren, trennt hierauf durch Destillation den gebildeten Alcohol und neutralisirt dann den Rückstand mit Kalk, um ihn weiter wie bereits erwähnt zu behandeln. Nach Tilloy liefern 100 Theile Johannisbeeren 10 Theile Alcohol von 20° Baumé und einen Theil Citronsäure.

Eigenschaften.

Die Citronsäure ($C_{12}H_5O_{11} + 3\,HO$), lösst sich in $^3/_4$ Theilen kaltem, in $^1/_2$ Theil heissem Wasser, auch in Alcohol und in Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit unter Schimmelbildung in Essigsäure. Wird die wässerige Lösung der Citronsäure zum Krystallisiren gebracht, so erhält man je nach der verschiedenen Temperatur, bei welcher die Krystallbildung erfolgte, Krystalle von verschiedenem Wassergehalte, so z. B. enthält die käufliche Säure zwei Atome Krystallwasser mehr als in der obigen Formel angegeben sind.

Die Citronsäure erleidet unter den Einfluss höherer Temperatur mannigfache Metamorphosen. Ueber 150° erhitzt, zerfällt die Citronsäure in Wasser, Aconitsäure, Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure; steigt die Temperatur höher bis 200°, so verwandelt sich die Aconitsäure in zwei isomere Säuren, in die Itacon- und Citraconsäure, von welchen die erste fest, die zweite krystallinisch ist, gleichzeitig entwickelt sich Kohlensäure. Chlorgas verwandelt die Citronsäure, wenn sie in concentrirter Lösung unter dem Einfluss des Sonnenlichtes demselben ausgesetzt wird, in einen farblosen ölartigen Körper, der bei

niederer Temperatur krystallisirt und von alcoholischer Kalilösung in eine Säure verwandelt wird, welche ihrer Zusammensetzung nach als Bernsteinsäure betrachtet werden kann, in welcher der Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Concentrirte Schwefelsäure löst die Citronensäure bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit auf, beim Erwärmen entwickelt sich Kohlenoxyd, bei 100° schweflige Säure und nach dem Mischen mit Wasser entwickelt sich der Geruch nach Aceton. Ist die Citronensäure an Alkalien oder an Kalk gebunden, so unterliegt sie bei Gegenwart von Ferment einer Gährung, wobei Buttersäure, Essigsäure und Propionsäure gebildet werden.

Reagentien.

Die Citronensäure bildet dreibasische Salze, von welchen die meisten in Wasser löslich sind. Ein besonderes Verhalten zeigt der citronensaure Kalk, da er in heissem Wasser schwerer als im kalten löslich ist, daher eine kaltbereitete, gesättigte Lösung sich beim Kochen trübt. Versetzt man Lösungen von citronensauren Salzen mit Chlorcalcium, so fällt beim Erwärmen ein voluminöser flockiger Niederschlag heraus, der beim Erkalten grösstentheils wieder verschwindet. Dieses Verhalten, so wie der Umstand, dass die Citronensäure mit Kali in Wasser leicht lösliche Verbindungen bildet, endlich das Verhalten in der Wärme, wobei kein Geruch nach gebranntem Zucker wahrgenommen wird, geben zuverlässige Kriterien an die Hand, die Citronsäure von der Weinsäure, mit der sie öfter verfälscht wird, und auch von der Traubensäure zu unterscheiden.

Unterscheidung von der Wein- u. Traubensäure.

Vorkommen.

Die Citronsäure gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren. Sie findet sich frei und mit wenig oder keiner anderen Säure gemischt, in den Früchten von Citrus medica und Aurantium, von Prunus Padus, Vaccinium Vitis Idaea, Solanum Dulcamara, mit Aepfelsäure gemischt in den säuerlich schmeckenden Beeren, in Ribes Grossularia und rubrum, Fragraria vesca, Rubus Idaeus, mit Weinsäure in Gesellschaft in den Tamarinden, ferner an Kali oder Kalk gebunden. Man hat sie in den Kaffeebohnen, im Krapp, im Waldmeister, in den Runkelrüben, im Tabak u. s. w. nachgewiesen.

Saturationen.

Die Citronsäure wird häufig zu Saturationen verordnet. Der Zweck der Saturationen ist nicht der, ein Alkali mit einer organischen Säure zu neutralisiren, sondern eine Brausemischung herzustellen, also aus einem kohlensauren Alkali die Kohlensäure mittelst einer organischen Säure frei zu machen, aber dieselbe auch in der Lösung zurückzuhalten, dieser Zweck wird häufig von Aerzten und Apothekern verkannt und beide streben sehr häufig darnach, auf um-

ständlichem Wege eine Salzlösung aus den Bestandtheilen zu bereiten, die sie bereits fertig vorräthig haben, so z. B. das Kali aceticum, das Ammonium aceticum u. dgl. Nach Mohr's Angaben (Annal. der Chem., Bd. 61, p. 81) werden Saturationen auf nachstehende Weise zweckmässig bereitet. Zuerst wird in ein stärkeres Arzneiglas das kohlensaure Alkali in klarer Auflösung von bestimmter Stärke tarirt, oder wenn dasselbe in Substanz verschrieben wurde, z. B. das Natrum carbonicum in dem Glase abgewogen. Darauf werden die übrigen Ingredienzen zugesetzt, die verschriebene Menge Wassers zugefügt, alles durch Schütteln gemischt und dann gut abgekühlt, endlich wird die schon früher abgewogene Säuremenge zugesetzt, das Glas mit einem schon vorher zubereiteten Stöpsel verschlossen und mit einer Champagnerschlinge festgebunden. Man stellt dann die Flasche wieder in kaltes Wasser und bewegt sie in demselben leise, damit sich nach und nach alles gleichförmig mische. Die Arznei darf nicht geschüttelt und sie muss stets in kaltem Wasser abgekühlt erhalten werden.

Die Saturationen dürfen nicht in Mörsern bereitet und noch weniger filtrirt werden, zweckmässig ist es ferner, etwas kohlensaures Alkali unzersetzt zu lassen und die Mengenverhältnisse von Säuren und Alkali, die sich gegenseitig neutralisiren, sollen durch vorläufige Versuche festgestellt sein. Mohr hat mit Rücksicht auf den Umstand, dass die pharmaceutischen Präparate nicht immer im Zustande absoluter chemischer Reinheit vorhanden sind, und stets eine gewisse Menge hygroscopisches Wasser enthalten, die Mengen von Alkali und Säure ausgemittelt, die zu Saturationen verwendet werden. Nach seinen Versuchen sättiget jede Drachme Citronsäure:

71 Gran Kali carbonicum depuratum (50 gr.)
75 „ Natrum bicarbonicum (48 gr.)
78 „ Ammonium carbonicum (46 gr.)
131 „ Natrum carbonicum crystallisatum (27 gr.)

dagegen 1 Drachme von jeder der genannten Basen die in Klammern beigefügte Anzahl Grane Säure.

Künstlicher Succus citri enthält in 3 Unzen circa 50 Gran Citronsäure. 3 Unzen desselben erfordern demnach

60 Gran Kali carbonicum
62 „ Natrum bicarbonicum
67 „ Ammonium carbonicum
110 „ Natrum carbonicum crystallisatum.

Die Flüssigkeitsmenge für 1 Drachme Säure muss jedenfalls 6 Unzen betragen, wenn die entbundene Kohlensäure auch absorbirt werden soll. Unter den destillirten Wässern eignet sich das Aqua piperita am besten zu Saturationen, es nimmt leichter als das reine Wasser die Kohlensäure auf.

Die Reinheit der offizinellen Citronsäure wird derart erkannt, dass sie in Alcohol sich vollständig lösen, auf einem Platinblech ohne Rückstand (Salze) verbrennen, weder mit Kalkwasser noch mit einigen Tropfen Kali versetzt (doch so, dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt) einen Niederschlag (von weinsauerm Kalk oder Weinstein) erzeugen, eine Chlorbaryumlösung nicht trüben (Schwefelsäure), und mit Schwefelwasserstoff versetzt, keinen Niederschlag (von Blei oder anderen Metallen) erzeugen darf. Freie Schwefelsäure entdeckt sich schon durch das Feuchtwerden der getrockneten Krystalle. Alle übrigen Verunreinigungen und auch die Fälschung mit Weinsäure verrathen sich beim Verbrennen einer Probe auf Platinblech, erstere bleiben als feuerbeständiger Rückstand, letztere entwickelt den Geruch nach verbranntem Zucker. Kriterien der Reinheit.

---

† 12. Acidum gallicum.

Gallussäure.

Sal essentialis gallarum.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Sehr zarte, lange, weisse, seidenglänzende, geruchlose Krystallnadeln von schwach säuerlichem, zusammenziehendem Geschmack, die an der Luft bei gelinder Wärme verwittern, in 100 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, viel leichter in Weingeist und auch in Aether sich lösen sollen.

Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenoxydsalzen gemischt tief schwarzblau und fällt den Leim nicht.

Die Gallussäure wird entweder aus der Gerbsäure oder aus Gerbsäure-reichen Pflanzenstoffen dargestellt. Es findet sich zwar die Gallussäure in manchen Pflanzen fertig gebildet vor, und zwar entweder als Umwandlungsprodukt der Galläpfel-Gerbsäure, oder Vorkommen der Gallussäure.

aber unabhängig von dieser in Pflanzen, die keine Galläpfel-Gerbsäure enthalten, jedoch ist entweder die Menge eine so geringe, dass die Ausbeute die Mühe der Darstellung nicht verlohnt, oder aber es sind die Pflanzen-Bestandtheile, welche sich zur Gewinnung der Gallussäure eigneten, der chemischen Technik nicht zugänglich, diess ist z. B. von den Fruchtkernen von Mangifera communis der Fall, aus welcher Avequin durch siedendes Wasser bis 15 Procent Gallussäure ausgezogen hat. Man hat die Gallussäure bisher aufgefunden in den Hülsen von Caesalpinia coriaria (Divi Divi), im Sumach, in den Früchten von Anacardium occidentale, in den Fruchtkelchen von Quercus Aegilops, in den Blüten von Arnica montana, in den Wurzeln von Cehaëlis Ipecacuanha, Helleborus niger, Veratrum album, Colchicum autumnale, in den Samen von Veratrum Sabadilla, in der Rinde von Strychnos nux vomica, ferner in Cytisus hypocystis und in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi etc.

Bereitungsmethoden. Von den verschiedenen Methoden, die Gallussäure darzustellen, sind folgende als die zuverlässigsten anzuführen.

a. aus Galläpfelpulver. Man übergiesst grob gestossene Galläpfel mit siedend heissem Wasser, so dass ein dünner Brei erhalten wird, und lässt denselben entweder bei der Sommertemperatur oder bei 20 — 25° Wärme mehrere Wochen an der Luft stehen, sorgt aber dafür, dass das durch Verdunstung verlorne Wasser stets wieder ersetzt, und die gebildete Schimmelhaut von Zeit zu Zeit entfernt werde, es scheiden sich allmälig Krystallnadeln aus der breiigen Masse ab, man kocht, wenn keine weitere Zunahme der Krystalle bemerkt wird, die Masse wiederholt mit Wasser aus, filtrirt und presst den Rückstand aus. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich graugelbe Krystalle ab, die mit 8 Thln. Wasser unter Zusatz von $\frac{1}{6}$ Thl. Thierkohle aufgekocht und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 20 Procent und darüber vom Gewichte der angewendeten Galläpfel.

Etwas kostspieliger aber in viel kürzerer Zeit lässt sich die Gallussäure aus der Gerbsäure durch Einwirkung von Säuren oder

b. aus der Gerbsäure, und zwar 1. durch Kochen mit Säuren. Alkalien erhalten; nimmt man statt der Gerbsäure das wässerige Extract der Galläpfel, so kann auf kurzem Wege ein vortheilhaftes Resultat erzielt werden.

Man bereitet sich einen wässerigen Auszug der Galläpfel, dampft ihn zur Extractdicke ein, und lösst dann den Rückstand in siedender Salzsäure, die mit 4 — 6 Theilen Wasser verdünnt ist, auf, nach einigen Minuten langem Kochen lässt man die Lösung erkalten, die

Gallussäure scheidet sich hierbei in braun gefärbten Krystallen ab, welche durch Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Wetherill empfiehlt 1 Thl. Gerbsäure mit 10 Thln. Schwefelsäure (welche durch Vermischen von 1 Thl. Schwefelsäurehydrat und 4 Thln. Wasser die entsprechendste Verdünnung erhält) einige Zeit zu kochen. Die beim Erkalten sich ausscheidende Gallussäure beträgt 87 Procent vom Gewichte der angewandten Gerbsäure.

2. durch Kochen mit Alkalien.

Liebig fand, dass die Gerbsäure auch durch concentrirte kochend heisse Kalilauge in Gallussäure verwandelt werde, und Link hat hierfür die zweckentsprechendsten Verhältnisse ausgemittelt. Nach ihm soll in siedende Kalilauge, die aus 1 Thl. Aetzkali und 2 Thln. Wasser bereitet wird, 1 Thl. Gerbsäure oder das eingedampfte wässerige Extrakt der Galläpfel in kleinen Portionen eingetragen, und nachdem die dunkel gefärbte Flüssigkeit in etwas erkaltet ist, Essigsäure bis zur starksauren Reaction zugesetzt werden. Der sich hierauf bildende Krystallbrei wird ausgepresst, in wenig siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und dann mit etwas Salzsäure versetzt (um das saure gallussaure Kali zu zersetzen) der Krystallisation überlassen. Die Ausbeute beträgt 50 — 60 Procent der angewandten Gerbsäure.

Entfärbung der Gallussäure.

Die unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien erzeugte Gallussäure ist meist stärker braun gefärbt und lässt sich selbst beim Behandeln mit Thierkohle nicht immer farblos erhalten. Bezüglich der Säuren hat Stenhouse gefunden, dass bei Anwendung concentrirter Säuren nicht bloss die Färbung der Krystalle stärker, sondern auch die Ausbeute bedeutend geringer werde, indem sich etwa die Hälfte der Gerbsäure in huminartige Substanzen verwandelt.

Buchner empfiehlt zur Entfärbung der Gallussäure Weingeist von 0.90 sp. G., in welchem die Säure sehr leicht gelöst wird, aber der Farbstoff grösstentheils ungelöst bleibt, so dass nur noch eine zweite Krystallisation zur völligen Entfärbung erforderlich ist.

Die Mutterlauge, welche von den Krystallen abfällt, darf nicht zu rasch abgegossen werden, denn es geht oft eine lange Zeit hin, bis die Ausscheidung der Krystalle vollendet ist.

Erörterung des chemischen Vorgangs.

Der chemische Vorgang, wodurch die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure vermittelt wird, besteht darin, dass, wie Streckers Untersuchungen wahrscheinlich machen, und E. Robiquets Versuche bestätigen, die Gerbsäure durch eine Art von Gährung un-

ter Mitwirkung von Wasser einerseits in Zucker, oder dessen Gährungsprodukte Alcohol und Kohlensäure, andererseits in Gallussäure zerfällt, 1 Aeq. Gerbsäure C_{40} H_{18} O_{16} und 10 Aeq. Wasser (HO) geben 2 Aeq. Gallussäure C_{14} H_{18} O_{12} und 1 Aeq. Zucker C_{12} H_{12} O_{12}. Als Ferment dient nach E. Robiquet bei der Umwandlung der Gerbsäure, wenn sie bloss bei Gegenwart von Wasser und Luft erfolgt, die in den Galläpfeln enthaltene Pectase, welche auch in der nach der gebräuchlichsten Darstellungsweise erhaltenen rohen Gerbsäure noch in hinlänglicher Menge enthalten ist, bei gereinigter Gerbsäure tritt die Umwandlung in Gallussäure nicht auf. Eiweisskörper und Hefe haben auf eine frisch bereitete Gerbsäurelösung keine Wirkung, eine schon länger aufbewahrte Lösung dagegen liefert mit diesen Fermenten in Berührung Alcohol und Kohlensäure; auch die in frischen Wurzeln enthaltene Pectase veranlasst die Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure. Eine ähnliche Spaltung erleidet die Gerbsäure bei der Behandlung mit Säuren, das Auftreten huminartiger Substanzen gibt hierfür Andeutungen, und durch die Nachweisung von Zucker in der Flüssigkeit, welche beim Kochen von Galläpfel-Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Ausfällung der Schwefelsäure und Gallussäure mit Bleioxyd zurückbleibt, wird die Richtigkeit dieser von Strecker gegebenen Erklärung bestätiget.

Eigenschaften. Die Gallussäure bildet bei stürmischer Krystallisation zarte wollige Nadeln, bei langsamem Erkalten der Lösung lange seidenglänzende rhombische Prismen, beim langsamen Anschiessen in einer Galläpfelinfusion bilden sich oft dicke zusammenhängende Säulen. Bei 120° verlieren die Krystalle nahezu 10 Procent Wasser, hierauf bezieht sich das in der vorstehenden Charakteristik angegebene Verhalten der Gallussäure in der Wärme. Wird die trockene Gallussäure bis 215° oder 220° erhitzt, so entwickelt sie Kohlensäure und verwandelt sich in Pyrogallussäure, welche in platten Nadeln sublimirt. Bei höherer Temperatur wird Gallhuminsäure gebildet, die in Wasser, Alcohol und Aether unlöslich ist. Die Gallussäure löst sich in drei Theilen kochendem Wasser, noch leichter in Alcohol, aber schwer in Aether. Die wässerige Lösung schimmelt bei Zutritt der Luft und setzt eine schwarzbraune Masse ab. Die weingeistige Lösung ist luftbeständig. Die Gallussäure erzeugt weder in Leim Lösungen, noch in Lösungen organischer Basen einen Niederschlag, setzt man ihr aber Gummi hinzu, so erlangt sie die Fähigkeit Leim zu fällen.

Bei Gegenwart von Basen insbesondere Ammoniak färbt sich die Gallussäure in wässeriger Lösung braun und setzt eine humin-artige Substanz ab. Alcoholische Lösungen der Gallussäure vertragen die Einwirkung von Alkalien, es können daher die alkalischen Salze der Gallussäure nur mittelst alcoholischen Lösungen bereitet werden. Die wichtigsten Verwandlungsprodukte der Gallussäure unter der Einwirkung chemischer Agentien sind 1. die Rothgallussäure, welche bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erhalten wird und in Wasser fast unlöslich ist. 2. Die Gallerythronsäure, ein Produkt der Einwirkung kohlensaurer alkalischer Erden, färbt in freiem Zustande das Wasser roth. Verwandlungsprodukte.

Die gallussauren Salze zeichnen sich durch die Geneigtheit aus, bei Gegenwart von Feuchtigkeit sich schnell zu zersetzen, der geringste Ueberschuss an Basis, besonders wenn sie alkalisch ist, veranlasst eine Zerstörung der Säure, deren Farbe dabei mehrere Abstufungen in Gelb, Grün, Blau, Roth, Braun durchgeht. Diese Eigenschaft der Gallussäure wird benützt in Mineralwässern, die Gegenwart von Alkalien nachzuweisen, denn ein alkalihältiges Mineralwasser, welchem man eine sehr geringe Menge Gallussäure beimischt, färbt sich nach einigem Stehen an der Luft grün. Reagentien.

Alle die angeführten Eigenthümlichkeiten dieser Säure geben hinreichende Behelfe, sie zu erkennen und nachzuweisen.

Um ihre Gegenwart in Pflanzentheilen zu entdecken, welche auch Gerbsäure enthalten, verfährt Stenhouse auf folgende Art: Man bereitet sich ein wässeriges Decoct von den Pflanzentheilen, fällt aus demselben den Gerbstoff durch Leimlösung, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit bis nahe zur Extractdicke ein und zieht den Rückstand mit heissem Alcohol aus, die alcoholische Lösung wird nach Entfernung des Weingeistes mit Aether behandelt, der beim Verdunsten Krystalle der Gallussäure zurücklässt. Entdeckung der Gallussäure in Pflanzentheilen

Die Gallussäure findet in der Arzneikunde eine seltene, dagegen in der Photographie eine sehr häufige Anwendung. Ihr Handelspreis ist im Vergleich zum Darstellungsmateriale ein so hoher, dass es einem Apotheker, der anders einen erheblichen Absatz dieses Präparates hat, rentirt, die Säure selbst darzustellen. Da die chinesischen Galläpfel im Preise noch immer um das Fünftheil billiger als die türkischen sind, in Gehalt an Gerbsäure aber denselben kaum nachstehen, fünf Pfund derselben gegen ein Pfund Gallussäure liefern, deren Erzeugungskosten aufs höchste berechnet kaum zehn Gulden betragen,

dagegen im Handel mit 28 Gulden bezahlt werden, so bedarf es wohl keiner weiteren Empfehlung, diese Säure selbst darzustellen, wenn anders der Bedarf kein so kleiner ist, dass es kaum der Mühe lohnt die Arbeit zu unternehmen.

Pyrogallussäure. In einem nicht minder hohen Preise steht die Pyrogallussäure, welche gleichfalls technische Anwendung gefunden hat, und von der gegenwärtig das Loth mit 4 Gulden 48 Kreuzer bezahlt wird. Man kann auch diese Säure aus dem kalt bereiteten wässerigen Extracte der Galläpfel erhalten, indem man denselben wohl getrocknet und fein gepulvert in dem Apparate, wie er von Mohr zur Darstellung der Benzoesäure beschrieben wurde (vergl. pag. 43), anhaltend und möglichst gleichförmig in einem Oelbade auf 210—220° erhitzt und die bei der ersten Sublimation erhaltenen gefärbten Krystalle einer abermaligen Sublimation unterwirft. Bei entsprechender Vorsicht kann die Darstellung auch in einer Glasretorte, die ins Chlorzink- oder ins Oelbad gesetzt ist, vorgenommen werden; es setzt sich im Retortenhalse die Säure in rein weissen Krystallen an. 100 Theile trockenes Extract liefern 5 Theile ganz reiner und eben so viel etwas gefärbter Säure, bei minder sorgfältiger Erhitzung wird die Ausbeute um die Hälfte geringer.

Diese Säure stellt weisse, perlglänzende Blätter oder Nadeln dar, schmilzt bei 115°, kocht bei 210° und bildet farblose, schwach stechende Dämpfe, schmeckt bitter, löst sich leicht im Wasser und erleidet dann eine baldige Zersetzung bei Zutritt der Luft, diese Zersetzung erfolgt noch rascher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkali. Die ganz reine Säure reagirt nicht auf Lackmus. Aus den Lösungen des Silbers, Goldes, Platins und Quecksilbers scheidet sie die Metalle leicht und vollständig ab. Eine Lösung der Brenzgallussäure in Kalkmilch getröpfelt erzeugt eine schön purpurrothe Färbung, die aber schnell in braun übergeht. Diese Reaction wird als Erkennungsmittel benützt, um selbst geringe Mengen dieser Säure nachzuweisen. Mit wenig Eisenoxydsalz versetzt erzeugt sie wie die Gallussäure eine tief blaue Färbung, und es wird das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt, mit Eisenvitriol bildet sie eine indigblaue Flüssigkeit, war der Eisenvitriol oxydhältig, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün. Haut und Haare färbt die Brenzgallussäure dauerhaft braun.

---

† 13. Acidum hydrochloricum crudum.

Rohe Chlorwasserstoffsäure.

Acidum muriaticum crudum. **(Rohe Salzsäure).**

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Sei frei von Arsen.

Die Chlorwasserstoffsäure wird in den Sodafabriken (vergl. Natrum carbonicum) als Nebenprodukt in grosser Menge gewonnen;

in England, wo die Sodaerzeugung im colossalsten Massstabe betrieben wird, versendet man die Säure in Fässern, die mit einer $^1/_4$ Zoll dicken Schichte von Gutta Percha ausgekleidet sind. Der Preis eines Centners beläuft sich daselbst auf ohngefähr einen Gulden Conv. Münze.

Gewinnungsweisen.

Bei der fabriksmässigen Bereitung der Salzsäure zerlegt man in grossen gusseisernen Cylindern, deren obere Wölbung durch einen Ueberzug von Thon oder gebrannten Steinen vor der Einwirkung der salzsauren Dämpfe geschützt wird, 3—4 Centner Kochsalz mit so viel Schwefelsäure als einem Aequivalente entspricht, und leitet das beim nachfolgenden Erhitzen entweichende salzsaure Gas in Flaschen von Steinzeug, welche etwa bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Behufs der Sodafabrication wird das Kochsalz in Pfannen und auf der Sohle eines Flammenofens mittelst Schwefelsäure zersetzt und das salzsaure Gas durch eine Reihe von Absorptionsflaschen geleitet.

Verunreinigungen.

Die rohe Salzsäure hat ein sp. Gew. von 1·16, raucht stark an der Luft und ist mit vielen Substanzen verunreiniget, worunter Eisenchlorid, Schwefelsäure, schweflige Säure und Arsen die wichtigsten sind. Bisweilen enthält die rohe Säure Chlor, Spuren von Brom oder Jod, organische Substanzen vom angewandten Kitt, mittelst welchen eine luftdichte Verschliessung der Vorlagen untereinander bewerkstelliget wird, mitunter auch Glaubersalz oder Kochsalz. Die gelbe Farbe der rohen Säure wird meist vom Eisengehalte bedingt, auch verkohlte organische Substanzen können hierzu das Ihrige beitragen. Von allen angeführten Verunreinigungen die wichtigste und zugleich am schwierigsten zu beseitigende ist die mit Arsen. Man entdeckt ihre Gegenwart weniger zuverlässig durch Schwefelwasserstoff als durch den Marsh'schen Apparat; denn sind nur sehr geringe Spuren Arsen vorhanden, so erzeugt Schwefelwasserstoffgas erst nach längerem Einleiten und darauf folgendem gelinden Erwärmen einen Niederschlag, der indess durch den gleichzeitig ausgeschiedenen Schwefel seine charakteristische eigelbe Färbung verlieren und daher leicht übersehen werden kann.

Uebrigens darf auch bei Anwendung des Marsh'schen Apparates (vergleiche den darauf bezüglichen Artikel) die Salzsäure erst dann als arsenfrei betrachtet werden, wenn selbst nach einstündigem Glühen kein Metallspiegel in der Glasröhre erscheint.

Eine arsenhältige Salzsäure ist zu pharmaceutischen Zwecken überhaupt nicht verwendbar, sie wird daher von der Pharmacopoe nicht als zulässig erkannt. Die übrigen, in der rohen Salzsäure ge-

wöhnlich vorkommenden Verunreinigungen haben für die Präparate, zu welchen sie verwendet wird, wenig Bedeutung und sind überhaupt nicht so gefährlich. Die rohe Salzsäure wird bloss zur Darstellung der Aqua Chlori und einiger Antimonpräparate benützt. In das erstere Präparat kann keine der Verunreinigungen übergehen und für die Antimonverbindungen kommen sie nicht in Betracht, weil das Materiale zu deren Darstellung, das Antimonium crudum, gleichfalls mit Eisen u. dgl. verunreiniget ist.

Bezüglich der Eigenschaften der rohen Salzsäure vergleiche den folgenden Artikel.

---

† 14. Acidum hydrochloricum concentratum purum.

Concentrirte reine Chlorwasserstoffsäure.

Acidum muriaticum concentratum purum. Acidum hydrochloratum concentratum. Spiritus salis fumans.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Soll eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und sehr saurem Geschmack, ohne Rückstand flüchtig und vom spec. Gew. 1.12 sein.

Sie enthält in 100 Theilen 24 Theile Chlorwasserstoffgas.

Sie darf nicht mit Arsen, mit fremden Säuren, mit Metallen und Salzen verunreiniget sein.

Allgemeine Bemerkungen.

Thatsächlich befasst man sich in pharmaceutischen Laboratorien im Allgemeinen nicht mehr viel mit der Darstellung chemischer Präparate und am allerseltensten mit der Erzeugung chemisch reiner Mineralsäuren, man hat sich gewöhnt den Bedarf hiervon aus den Materialläden zu decken; die Pharmacopöe hat somit durch obige Vorschrift nur ein ohnehin fast allgemein übliches Verfahren sanctionirt. Vergleicht man indess den Preis der chemisch reinen Salzsäure, wie er in den Preislisten der Droguisten normirt ist, mit den Erzeugungskosten, so stellt sich für diesen Artikel ein nicht unbedeutender Vortheil für den Erzeuger dieses Präparates heraus. Das Pfund reiner Salzsäure wird von den Materialisten auf 40 Kreuzer C. M. berechnet. 10 Pfund Kochsalz geben 25 Pfund Salzsäure von dem vorgeschriebenen Gewichte 1·12. Zur Zersetzung sind 13 (oder höchstens 16)

Pfund Schwefelsäure erforderlich. Die Kosten des Materiales betragen somit nicht 3 Gulden C. M. Rechnet man nun auf Gefässe und Brennmateriale ebenso viel (was gewiss ein sehr hoher Ansatz ist), so belaufen sich die Erzeugungskosten von 25 Pfund Salzsäure auf 6 Gulden, wogegen der Einkaufspreis über 16 Gulden beträgt. Ein Apotheker, der also nicht gerade Scheu vor chemischen Arbeiten überhaupt hat und seine Zeit nicht vortheilhafter zu verwerthen weiss, fände in der Darstellung dieses Präparates einen reichlichen Lohn für seine Mühe, besonders wenn sein Bedarf nicht so unerheblich ist, dass er innerhalb eines Jahres nicht einmal die angegebene Quantität erreicht.

Bereitung der reinen Salzsäure.

Die reine Chlorwasserstoffsäure kann entweder aus dem Kochsalze durch Zerlegung mit Schwefelsäure oder aus der rohen Salzsäure durch Rectification dargestellt werden.

Bei der Bereitung der Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz kommen zunächst folgende Umstände in Betracht.

a aus Kochsalz.

Trifft Kochsalz mit Schwefelsäure zusammen, so findet bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser eine Zersetzung statt. Die Elemente des Wassers, welches die Schwefelsäure gebunden enthält, treten zu den Elementen des Kochsalzes; es bildet sich einerseits Chlorwasserstoff, anderseits Natron, letzteres vereiniget sich mit der Schwefelsäure zu einem schwefelsauren Salze, die Chlorwasserstoffsäure dagegen wird frei, und da sie in diesem Zustande gasförmig ist, so entweicht sie in Form eines farblosen Dampfes. Ob nun die Zersetzung des Kochsalzes leichter oder schwerer, vollständig oder unvollständig vor sich gehe, hängt von der Menge der angewandten Schwefelsäure ab.

Durch Zersetzung 1 m. 1 Aeq. Schwefelsäure.

Das Kochsalz besteht aus 1 Aequivalent Chlor, gebunden an 1 Aequivalent Natrium; wendet man nun gerade so viel Schwefelsäure an als hinreichen würde, um mit dem Natrium ein neutrales Salz zu bilden, also auf 1 Aequivalent Kochsalz (= 58 Gewichtstheile) 1 Aequivalent Schwefelsäurehydrat (= 49 Gewichtstheile), so findet allerdings eine völlige Zersetzung des Kochsalzes, aber erst bei der Glühhitze statt. Es ist also hierzu ein sehr bedeutender Wärmegrad erforderlich. Diesem grösseren Aufwand an Brennmateriale gesellt sich aber noch ein zweiter Uebelstand hinzu; das bei dieser Hitze frei werdende Chlorwasserstoffgas bricht sich nämlich aus der zähen halbflüssigen Masse nur mühsam Bahn, es verursacht ein starkes Aufsteigen, und wenn nicht sogleich die Hitze gemässigt

werden kann, ein Ueberschäumen des Retorteninhaltes, wodurch einer weiteren Destillation ein Ziel gesetzt ist und die Operation noch vor ihrer Beendigung unterbrochen werden muss. Endlich kann bei dieser hohen Temperatur auch die Schwefelsäure Wasser verlieren, die Zersetzung des Kochsalzes gehet dann nicht mehr in der oben angegebenen Weise, sondern in der Art vor sich, dass das Natrium sich auf Kosten von 1 Aequivalent Sauerstoff der Schwefelsäure oxydirt, wodurch einerseits Chlor, anderseits schweflige Säure frei wird, beide Gase gehen in die Vorlage über und wirken daselbst derart ein, dass sie Wasserzersetzung veranlassen, das Chlor bemächtigt sich des Wasserstoffs und wird dadurch Salzsäure, die schweflige Säure dagegen nimmt den Sauerstoff des zersetzten Wassers auf und geht in Schwefelsäure über, welche das Präparat verunreiniget. Alle diese Uebelstände machen die Anwendung von 1 Aequivalent Schwefelsäure unpractisch.

2. mit 2 Aeq. Schwefelsäure.

Wendet man zur Zerlegung des Kochsalzes 2 Aequivalente Schwefelsäure (= 98 Gewichtstheile) an, so findet schon bei weit geringeren Wärmegraden eine vollständige Ausscheidung des Chlorwasserstoffgases statt, weil das chemische Moment der Schwefelsäure durch das Moment der Masse unterstützt wird. Während nämlich bei Anwendung von gleich viel Aequivalenten Kochsalz und Schwefelsäure die Zersetzung in der Art erfolgt, dass die zugesetzte Schwefelsäure dem Kochsalz nur einen Theil des Natriums entzieht und mit ihm saures schwefelsaures Natron bildet, welches erst in der Glühhitze auf das noch unzersetzte Kochsalz einwirkt, und unter Ausscheidung des Chlorwasserstoffs in neutrales schwefelsaures Natron sich verwandelt, wird bei Anwendung von 2 Aequivalenten Schwefelsäure schon bei geringerem Hitzegrad das sämmtliche Kochsalz zersetzt, einerseits Chlorwasserstoff, anderseits saures schwefelsaures Natron gebildet. Da dieses letztere Salz leichter schmelzbar und weniger zähflüssig als das neutrale schwefelsaure Natron ist, so setzt es auch dem Entweichen der salzsauren Dämpfe weniger Hindernisse entgegen, die Destillation erfolgt ruhiger, das Aufschäumen ist nur mässig. Es gilt daher im Allgemeinen als Regel, zur Bereitung der Salzsäure auf 1 Aequivalent Kochsalz 2 Aequivalente concentrirte Schwefelsäure, oder in runder Zahl auf 3 Gewichtstheile Kochsalz 5 Gewichtstheile Schwefelsäure anzuwenden. Indess knüpfen sich an dieses Verhalten einige ökonomische Nachtheile. Das saure schwefelsaure Natron, welches als Retortenrückstand bleibt, ist als solches

ein ganz unbrauchbares Nebenproduct, dessen Verwandlung in Glaubersalz durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron rentirt sich aber nicht wegen des geringen Preises des Glaubersalzes.

Man kann jedoch eine vollständige Zersetzung des Kochsalzes selbst bei mässiger Hitze mit weniger als 2 Aequivalenten Schwefelsäure bewirken. Wendet man anderthalb Aequivalente Schwefelsäure (= 73·5 Gewichtstheile) auf ein Aequivalent Kochsalz, also auf 3 Theile Kochsalz 4 Theile Schwefelsäure an und sorgt man dafür, dass die Salzmasse selbst leicht flüssig sei, wodurch die zerlegende Wirkung der Schwefelsäure begünstiget wird, so geht ohne erheblicheren Verbrauch an Brennstoff die Abscheidung der Salzsäure vollständig und leicht vor sich und der Retortenrückstand kann vortheilhaft zu Glaubersalz verarbeitet werden, da nur eine geringe Menge Soda dazu benöthiget und die Auslage hierfür durch den Mindergebrauch an Schwefelsäure vergütet wird. 3. mit 1½ Aeq Schwefelsäure.

Um die Verflüssigung des Gemisches zu begünstigen, kann die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt in Anwendung kommen. Die Menge des letzteren richtet sich natürlich nach dem Concentrationsgrade der herzustellenden Säure. Eine Salzsäure, die wie die officinelle das spec. Gew. 1·12 zeigt, enthält 75 Procent Wasser, es könnten demnach bei Anwendung von 10 Pfund Kochsalz bis 18 Pfund Wasser zur Schwefelsäure gesetzt werden. Es hat aber auch die Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser ihre practischen Grenzen. Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser

Giesst man nämlich concentrirte Schwefelsäure auf trockenes Kochsalz, so tritt stürmische Gasentwickelung ein und man kann daher nur in kleinen Portionen und in längeren Zwischenräumen die zur Zersetzung bestimmte Menge Schwefelsäure eintragen. In dem Verhältniss, als verdünntere Schwefelsäure angewendet wird, nimmt die Entwickelung des chlorwasserstoffsauren Gases ab, und ist die Schwefelsäure mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur während dem Zusatz einer so verdünnten Säure fast gar keine Entwickelung von chlorwasserstoffsaurem Gase statt. Man kann daher die Schwefelsäure auf einmal mit dem Kochsalz zusammenbringen und hierauf sogleich die Destillation beginnen. Das Gemisch verflüssiget sich bei dem darauf folgenden Erwärmen und die Masse kocht ohne erhebliches Aufschäumen.

Da die officinelle Salzsäure nur etwas über 24 Procent Chlorwasserstoff enthält, so könnte die zur Zersetzung des Kochsalzes

erforderliche Menge Schwefelsäure allerdings mit einer ihr gleichen Gewichtsmenge Wasser versetzt werden, aber die Vortheile einer solchen Verdünnung sind nicht grösser, als die einer mässigeren, dagegen knüpft sich der Nachtheil daran, dass man eine viel grössere Wärmemenge zur Verflüchtigung des zugesetzten Wassers benöthiget. Es ist daher zweckmässiger, bei obiger Verdünnung zu bleiben und die übrige Wassermenge in die Vorlage zu geben.

Technik des Verfahrens. Bei der Darstellung einer Säure von 1·12 spec. Gew. kann die Schwefelsäure am vortheilhaftesten mit der Hälfte Wasser verdünnt werden. Diese Verdünnung gestattet einen sehr raschen Betrieb der Destillation. Letztere ist beendet, wenn der Retorteninhalt erstarrt. Das Erstarren beginnt von den Seitenwänden des Gefässes und schreitet gegen die Mitte zu. Man feuert hierauf etwas stärker, bis man bemerkt, dass nur wenig Gasblasen mehr in der Vorlage sich entwickeln. Bei einer entsprechenden Verdünnung mit Wasser ist die Darstellung der Salzsäure in wenigen Stunden geschehen. Bei Anwendung concentrirter Säure dagegen nimmt sie bei einer Kochsalzmasse von 10 Pfund einen Tag in Anspruch.

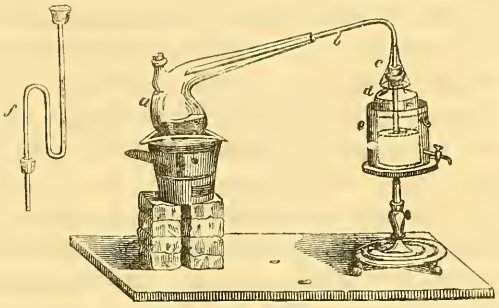
Man hat empfohlen, die Schwefelsäure mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf das Kochsalz einwirken zu lassen und dann erst die Destillation zu beginnen. Dieser Vorgang ist bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure geradewegs verwerflich, denn es bildet sich während des längeren Stehens des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke halbflüssige zähe Masse, aus der sich beim nachfolgenden Erwärmen das Chlorwasserstoffgas schwierig Bahn bricht und daher ein Uebersteigen der Masse selbst veranlasst. Bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure tritt dieser Uebelstand nicht ein, man kann daher das Gemisch sich einige Zeit selbst überlassen, ein besonderer Vortheil erwächst aber dabei nicht, denn die Zersetzung des Kochsalzes wird schon durch die Verflüssigung der Masse allein befördert.

Apparat. Als einfachsten Apparat zur Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz empfiehlt sich folgender. Fig. 8.

Er besteht aus einer tubulirten Retorte *a*, in deren Hals eine in einem nahezu rechten Winkel gebogene Glasröhre *b* mittelst eines Pfropfes derart luftdicht eingepasst ist, dass der eine Schenkel derselben bis in den Bauch der Retorte hineinragt. Die Mündung dieses Schenkels ist schief ausgesprengt, damit jeder sich ansammelnde Tropfen davon abfliessen und nicht von dem Gase fortgerissen werden

kann. Die Retorte selbst wird mit dem Halse schief nach aufwärts gestellt, bei dieser Stellung kann nur der in der Retorte entwickelte Dampf in die Vorlage entweichen, eine Verunreinigung der letzteren mit dem Retorteninhalte dagegen ist nicht möglich, daher auch ohne Einschaltung einer Waschflasche das Präparat rein erhalten werden kann. Der zweite nach abwärts gerichtete Schenkel der Verbindungsröhre mündet in die Vorlage *d*, welche sich in einem Kühlgefässe *e* befindet. Um jedes Hineinfallen von Staub u. dgl. zu verhüten, bedecke ich den Hals der Vorlageflasche mit einem Trichter *c*, in dessen nach aufwärts gerichteter Röhre der Schenkel der Verbindungsröhre steckt. Lutum kommt keines in Anwendung. Die luftdichte Verschliessung an dem Retortenhalse muss mittelst eines weich geklopften feinen Kork- oder noch besser mittelst eines Kautschukpfropfes bewerkstelliget werden. Ist die Retorte mit dem grob gepulverten Kochsalz gefüllt (mehr als die Hälfte des Inhaltes soll dadurch nicht eingenommen werden), der Apparat zusammengestellt und in die Vorlageflasche die nöthige Wassermenge gegeben (die sich nach der Menge des angewandten Kochsalzes, sowie nach dem Grade der Verdünnung der Schwefelsäure richten muss), so giesst man durch den Tubus der Retorte rasch die Schwefelsäure ein, verstopft den Tubus mit dem eingeschliffenen Glaspfropf und beginnt die Destillation, welche schon durch wenige untergelegte glühende Kohlen eingeleitet wird. Anfangs hüte man sich zu rasches Feuer zu geben.

Fig. 8.



Soll eine sehr concentrirte Salzsäure bereitet und daher die concentrirte Schwefelsäure bei der Darstellung verwendet werden, so kann das Eintragen der Schwefelsäure auf das Kochsalz nicht auf einmal erfolgen, es muss in Zwischenräumen geschehen. Zu dem Ende fügt man in den Tubus der Retorte den Trichter *f* luftdicht ein und wenn endlich alle Schwefelsäure zugesetzt ist, nimmt man denselben weg und bewerkstelliget den Verschluss mit dem Glaspfropfen. Zu Ende der Operation muss, um das Zurücksteigen der Flüssigkeit

aus der Vorlage in das Destillirgefäss zu verhüten, der Pfropf, welcher den Tubus verschliesst, in dem Augenblick gelüftet werden, als man das Aufsteigen der Flüssigkeit in den Schenkel der Verbindungsröhre wahrnimmt.

Verhältniss der einzelnen Bestandtheile. Bei Bereitung reiner Chlorwasserstoffsäure von 1·12 spec. Gew. empfiehlt sich folgendes Verhältniss als das vortheilhafteste: 3 Theile Kochsalz, 4 Theile Schwefelsäure, die mit 2 Theilen Wasser verdünnt wird, und 3 Theile Wasser in die Vorlage. Das spec. Gew. der hierbei erhaltenen Säure ist wenig höher als 1·12, es wird durch Zusatz der nöthigen Menge Wasser auf letzteres gebracht.

Cautelen. Um eine arsenfreie Säure zu erhalten, ist die Anwendung von arsenfreier Schwefelsäure eine unerlässliche Bedingung, denn man hat kein Mittel, die Verunreinigung der Salzsäure mit Arsen zu verhüten, wenn die Schwefelsäure arsenhältig war. Eine unnütze Vergeudung aber wäre die Anwendung chemisch reiner Schwefelsäure. Die englische Schwefelsäure ist ganz unbedenklich verwendbar, enthielte sie ansehnlichere Mengen Untersalpetersäure, so müsste der zuerst übergehende Antheil der Salzsäure für sich gesammelt werden. Eine weitere Cautele zur Erzielung eines reinen Präparates ist bei der angegebenen Einrichtung des Destillirapparates nicht nöthig. Dagegen ist für eine gute Abkühlung der Vorlage zu sorgen. Ich bewerkstellige dieselbe dadurch, dass ich mittelst eines Winkelhebers kaltes Wasser

Kühlung. ununterbrochen auf den Boden des Kühlgefässes von einem höher gestellten Wasserkübel zufliessen lasse, dagegen die oberen erwärmten Wasserschichten durch eine andere gekrümmte Röhre, deren kürzerer Schenkel aber nur 1 Zoll unter das Niveau der Flüssigkeit taucht, ableite. Die Lichtung dieser Röhre muss etwas weniges grösser als die des Winkelhebers sein, damit ein Ueberfliessen des Kühlwassers nicht stattfinden könne. Nur diese Art der Kühlung schützt die Vorlage vor dem Springen, würde man das kalte Wasser unmittelbar auf die stellenweise sehr heisse Vorlage leiten, so hätte man ein Zerspringen der Flasche zu gewärtigen.

Die Destillation führe ich stets auf freiem Feuer aus und ich habe nie, selbst bei Retorten von 10 Mass Inhalt und darüber, Scha-

Heitzung. den gehabt, ich finde die Anwendung des Sandbades bei der Bereitung der Salzsäure noch mehr für überflüssig und entbehrlich, als bei der Darstellung der Essigsäure. Zur Förderung der Destillation, zur Schonung des Brennstoffes und der Retorte selbst senke ich letztere bis nahe zum Halse in den Windofen. Unerlässlich ist es

aber hierbei, die Verbindungsröhre bis in den Bauch der Retorte reichen zu lassen, damit die abfallenden Tropfen unmittelbar in die kochende Masse zurückfallen und nicht den Hals der Retorte benetzen können. Um die Ueberhitzung des letzteren selbst zu verhüten, bedecke man den Theil, der der strahlenden Wärme des Ofens am meisten ausgesetzt ist, mit einem Schutzblech. Um nach beendeter Operation das Zerspringen der Retorte während des Erkaltens der Salzmasse zu verhüten und letztere leichter herauszubringen, giesse man mittelst eines langhalsigen Trichters heisses Wasser auf die noch warme Salzmasse.

b aus der rohen Säure durch Rectification.

Auch aus der rohen Salzsäure, wie sie fabriksmässig dargestellt oder als Nebenproduct bei der Sodabereitung gewonnen wird, kann reine Chlorwasserstoffsäure auf eine mindestens eben so vortheilhafte Weise, wie mittelst Kochsalz und Schwefelsäure bereitet werden. Die rohe Salzsäure vom spec. Gew. 1·16 kostet per Pfund 6—8 Kreuzer, da man von jedem Pfund roher Säure ganz gut gleich viel reine Säure vom spec. Gew. 1·12 erhalten kann, letztere aber 36—40 Kreuzer kostet, so erscheint wohl im Vergleich der beiden Preise die Mühe der Reinigung, welche in einer einfachen Destillation besteht, reichlich verlohnt.

Man hat bisher allgemein angenommen, dass aus roher arsenhältiger Salzsäure kein arsenfreies Destillat erhalten werden könne, und daher vor Allem die fast unerfüllbare Bedingung für die Bereitung der reinen Chlorwasserstoffsäure gestellt, dass die dazu verwendete rohe Salzsäure arsenfrei sein müsse.

Anwendung des chroms. Kali zur Entfernung von Arsen.

Nach mehrfachen Versuchen habe ich in dem sauren chromsauren Kali ein Mittel gefunden, durch welches selbst aus arsenhältiger Salzsäure arsenfreie erhalten werden kann. Dessen Anwendung ist höchst einfach. Man gibt nämlich zur rohen Säure eine gesättigte Auflösung des sauren chromsauren Kalis und lässt dann das Gemisch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, es entwickelt sich hierbei Chlor. Hierauf wird destillirt. Das zuerst übergehende Destillat ist stark chlorhältig und muss daher, wenn man diese Beimengung vermeiden will, für sich aufgesammelt werden. Die Destillation kann man bis zum Dickflüssigwerden des Retorteninhaltes fortsetzen, doch ist es auch hierbei anzurathen, das letzt übergehende Viertheil für sich zu sammeln, weil es arsenhältig werden kann. Wie meine Erfahrungen lehrten, stammt dieser Arsengehalt (der nie so bedeutend war, dass er durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich gefällt

worden wäre), nicht vom verflüchtigten Chlorarsen, sondern daher, dass sich die dickflüssig werdende Masse an den Wänden des Destillirgefässes hinaufzieht, in den Retortenhals, dann an die Verbindungsröhre gelangen kann und von da von den entweichenden salzsauren Dämpfen aufgenommen und in die Vorlage gebracht wird; die Destillation muss daher in einer geräumigen Retorte und sehr sorgfältig vorgenommen werden, jede grellere Temperaturerhöhung ist zu vermeiden, weil dabei häufig ein Aufstossen der dickflüssig gewordenen Masse erfolgt. Ein Kolben eignet sich zu diesen Destillationen weniger, weil eine Verunreinigung des Verbindungsrohres viel leichter geschehen kann. Um die Verbindungsröhre möglichst vor jeder Benetzung mit der arsenhältigen Flüssigkeit zu schützen, lasse ich dieselbe nur bis ins erste Drittheil des Retortenhalses reichen und gebe zugleich der Retorte eine stark mit dem Halse nach aufwärts gerichtete Stellung. Bei dieser Vorsicht wird ein arsenfreies Destillat erhalten, wenn anders die Hitze nicht übermässig gesteigert wurde, bei der eine Verflüchtigung der rückständigen Chromverbindungen selbst stattfände. Wäre das Destillat nicht ganz arsenfrei geworden, so müsste eine nochmalige Rectification über chromsaures Kali stattfinden.

Die Menge des sauren chromsauren Kalis richtet sich natürlich nach der Menge des Arsen der rohen Salzsäure; es muss daher letztere wenigstens approximativ in einer vorläufigen Probe durch Ausfällung des Arsens mit Schwefelwasserstoffgas ermittelt werden. Zu 2 Pfund roher Salzsäure, der ich absichtlich eine Drachme arsenige Säure zugesetzt habe, gab ich 6 Drachmen saures chromsaures Kali und ich erhielt dabei ein arsenfreies Destillat.

Apparat zur Rectification.

Als zweckmässigster Apparat zur Rectification der rohen Chlorwasserstoffsäure empfiehlt sich eine Retorte, die mit dem Liebig'schen Kühler auf die pag. 23 angegebene Weise verbunden ist. Leichter verunreiniget wird das Präparat, wenn unmittelbar aus der Retorte in die Vorlage destillirt wird, denn die Salzsäure kocht nicht gleichmässig, sondern sie geräth in ein momentanes Aufwallen, währenddem bei stark abwärts geneigtem Retortenhals sehr leicht ein Uebespritzen der Masse stattfinden kann.

Die Dämpfe, welche sich aus der siedenden Salzsäure entwickeln, enthalten eine bedeutende Menge latenter Wärme, sie erfordern daher, wenn sie vollkommen verdichtet werden sollen, eine sehr gute Kühlung, die sich an der Vorlage allein nicht so genügend anbringen lässt.

Eine Säure von 1·16 spec. Gew. gibt beim Erhitzen anfänglich bloss Chlorwasserstoffgas aus, man muss daher in die Vorlage etwas Wasser geben, um dessen Absorption zu vermitteln; man kann aber auch die rohe Säure mit etwas Wasser verdünnen und zwar am zweckmässigsten bis zu dem spec. Gew. 1·14, weil sie dann kein Gas mehr ausgiebt. Während dem Kochen vermindert sich das spec. Gew. der Säure immer mehr, bis es endlich bei 1·10 constant bleibt. Wechselt man bei der Destillation zu verschiedenen Zeiten die Vorlage, so erhält man Säuren von verschiedener Stärke, die zuerst übergehenden Partieen sind die concentrirtesten, die folgenden werden immer schwächer, bis der Siedepunkt constant bleibt, wo die Säure von 1·10 spec. Gew. abdestillirt. Diese fractionirten Destillationen sind vorzüglich bei Anwendung arsenhältiger Salzsäure zu empfehlen, da man sich dadurch jedenfalls die Reinheit des grösseren Theils des Destillates sichert. Cautelen

Die rohe Salzsäure enthält nicht sehr selten schweflige Säure, man setzt zu ihrer Entfernung Braunsteinpulver vor der Destillation zu, bei Anwendung von chromsaurem Kali ist dieser Zusatz ganz entbehrlich. Auch Kochsalz setzt man häufig zur rohen Säure vor der Destillation, um die allfällig vorhandene Schwefelsäure zu binden, und in so ferne ist ein solcher Zusatz gerechtfertiget, nothwendig ist er jedoch nicht, denn die Destillation der Salzsäure erfolgt bei einer Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure noch nicht abdestillirt, und bis zur Trockenheit die Destillation fortzusetzen, ist nie räthlich, weil man dadurch Eisen, welches in der rohen Salzsäure nie fehlt, ins Destillat bringt. Bindungsmittel für die schweflige Säure.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas von stechend saurem Geruch und stark saurer Reaction, in der stärksten Glühhitze beständig wird sie durch niedere Temperatur bei sehr starkem Druck tropfbar flüssig. Mit Wasser verbindet sich dieselbe sehr begierig, sie verdichtet sich mit dem Wasserdunst der Luft und bildet dadurch dichte weisse Nebel; organischen Substanzen entzieht das Chlorwasserstoffgas mit grosser Begierde Wasser und verkohlt sie, es erzeugt heftiges Jucken und Brennen auf der Haut, ist nicht athembar. Die Auflösung des Gases in Wasser stellt die sogenannte flüssige Chlorwasserstoffsäure — flüssige Salzsäure — dar. Diese, nicht das Gas, ist Gegenstand der pharmaceutischen Anwendung. 1 Volumen Wasser nimmt bei 10° C. 418 Volumina Chlorwasserstoffgas auf und vermehrt dadurch sein eigenes Volum um nahe die Hälfte (1·34). Die grösste Menge Chlorwasserstoff, welche Wasser Eigenschaften a. des salzsauren Gases. b. der wässerigen Auflösung.

aufzunehmen und zu binden vermag, beträgt 42 Procent. Höchst rectificirter Weingeist nimmt 58 Procent Gas auf. Mit Chlorwasserstoff gesättigtes Wasser entwickelt an der Luft weisse Dämpfe und lässt sich im Sommer nur an kühlen Orten aufbewahren, ohne die Gefässe zu sprengen. Wird die concentrirteste Salzsäure erwärmt, so entlässt sie salzsaures Gas; sie fängt bereits bei ungefähr 84° zu sieden an, der Siedepunkt steigt aber immer höher, bis er endlich bei 110—112° constant bleibt, bei dieser Temperatur destillirt eine Säure ab, welche 20 Procent Chlorwasserstoffgas enthält. Wird eine verdünntere Säure destillirt, so entweicht anfangs vorherrschend Wasserdampf, bis die Concentration die eben angegebene Stärke erreicht, worauf die Säure von bestimmtem Gehalte unverändert abdestillirt. Unterwirft man dagegen eine concentrirtere Säure der Destillation, so entweicht zuerst salzsaures Gas, zu dessen Condensation daher Wasser in die Vorlage gegeben werden muss, endlich destillirt gleichfalls eine Säure von 20 Procent Gehalt ab. Die stärkste Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, enthält 38 Proc. Chlorwasserstoff und hat ein spec. Gew. von 1·19.

Ueber den Gehalt der wässerigen Chlorwasserstoffsäure an salzsaurem Gase bei verschiedenen specifischen Gewichten haben E. Davy und Ure, auf Grundlage angestellter Versuche, Tabellen entworfen. Die von Davy ausgearbeitete Tabelle gibt den Gehalt an Chlorwasserstoff, die von Ure entworfene nebstbei noch den entsprechenden Chlorgehalt der wässerigen Salzsäure bei verschiedenen spec. Gew. an.

Die nachfolgende Tabelle gibt die specifischen Gewichte und den Gehalt an Chlorwasserstoff in Gewichtsprocenten nach E. Davy, den Chlorgehalt nach Ure an. Die specifischen Gewichte beziehen sich auf die Temperatur von 15° C.

Spec. Gew.	Chlorwasserstoffgas nach Davy.	Chlorgehalt nach Ure.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoffgas nach Davy.	Chlorgehalt nach Ure.
1·21	42·43	(41·26)	1·10	20·20	19·83
1·20	40·40	39·67	1·09	18·18	17·85
1·19	38·38	37·29	1·08	16·16	15·87
1·18	36·36	35·31	1·07	14·14	13·88
1·17	34·34	33·32	1·06	12·12	11·90
1·16	32·32	31·34	1 05	10·10	9·91
1·15	30·30	29·36	1·04	8·08	7·93
1·14	28·28	27·37	1·03	6·06	5·95
1·13	26·26	25·78	1·02	4·04	3·96
1·12	24·24	23·80	1·01	2·02	1·98
1·11	22·22	21·82			

Wie ein Blick auf diese Tabelle lehrt, stehen die Decimalstellen des spec. Gewichtes in einer höchst einfachen Beziehung zu den Ziffern, welche die Procente an Chlorwasserstoffgas andeuten, denn letztere sind geradezu das Doppelte der ersteren, und zwar in den Decimalen sowohl als in den ganzen Zahlen. Man erfährt also aus dem spec. Gewichte den Procentengehalt ohne eine Tabelle nachzusehen dadurch, dass man die Decimalzahlen des spec. Gewichtes mit 2 multiplicirt und das erhaltene Product als Ganze sowohl wie als Zehntel des Procentengehaltes gelten lässt.

Berechnung der Wassermenge bei Darstellung verdünnter Säuren.

Aus dieser Tabelle lässt sich auch die Wassermenge berechnen, welche erfordert wird, um eine Säure von höherem spec. Gewichte (respective von höherem Procentengehalt) auf eine Säure von geringerem spec. Gew. (von geringerem Procentengehalt) zu bringen. Da selbstverständlich die Mengen der verschieden concentrirten Säuren im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Procentengehalte stehen, das heisst, da dieselbe Menge einer stärkeren Säure bei der Verdünnung mehr Säure von einem bestimmten spec. Gew. gibt als eine gleiche Menge einer schwächeren Säure, die auf dieselbe Verdünnung gebracht werden soll, so zeigt der Quotient, den man erhält, wenn der Procentgehalt der concentrirten Säure durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure dividirt wird, die Menge der verdünnten Säure an, welche aus einem Theil der concentrirten entsteht. Hat man nun ein bestimmtes Gewicht concentrirter Säure zu verdünnen, so multiplicirt man den obigen Quotienten mit der Gewichtszahl; das Product gibt die Ausbeute an verdünnter Säure an, zieht man von demselben die Gewichtsmenge der concentrirten Säure ab, so zeigt der bleibende Rest die zur Verdünnung nöthige Menge Wasser an. Z. B. es wäre eine Säure von 1·16 spec. Gew. auf 1·12 spec. Gew. zu bringen, so dividirt man die dem ersteren spec. Gew. entsprechende Procentenzahl 32·32 durch die dem spec. Gew. 1·12 entsprechende = 24·24, der Quotient ist $= \frac{32{\cdot}32}{24{\cdot}24} = 1{\cdot}333$. Beträgt die Menge der concentrirten Säure 5 Pfund, so erhält man demnach $1{\cdot}333 \times 5 = 6{\cdot}665$ Pfund Säure von 1·12 spec. Gew. und die zur Verdünnung nöthige Wassermenge ist 1·665 Pfund, denn $6{\cdot}665 - 5 = 1{\cdot}665$.

Prüfung auf die Reinheit.

Die Prüfung der officinellen Salzsäure geschieht in der Art, dass man zunächst ihr spec. Gew. mittelst des Araeometers bestimmt, hierauf eine Probe in gelinder Wärme in einem Porzellan-

schälchen verdampft, es darf kein Rückstand bleiben, sonst enthält
a. auf Salze, das Präparat Salze. Ist die Säure rein, so darf sie mit Stärkekleister bestrichenes und mit Jodkaliumlösung getränktes Papier
b. auf Chlor, nicht blau färben (was durch freies Chlor bewirkt wird), mit Zinnchlorür versetzt beim Erwärmen keine gelbe oder braune Färbung oder einen braunen Niederschlag von Schwefelzinn erzeugen, wodurch
c. auf schweflige und Schwefelsäure. eine Verunreinigung mit schwefliger Säure nachgewiesen wäre, und ebenso wenig in einer mit Wasser stark verdünnten Lösung von Chlorbaryum einen weissen Niederschlag (von Schwefelsäure herrührend) hervorbringen.

Bei Ausmittlung aller bisher genannten Verunreinigungen kann sehr leicht eine Täuschung stattfinden, wenn man nicht mit gehöriger Umsicht verfährt. Würde man die officinelle Säure ohne vorgängige
Cautelen Verdünnung mit Wasser mit Chlorbaryumlösung versetzen, so entsteht jedenfalls ein Niederschlag, denn es wird das Chlorbaryum aus seiner wässerigen Lösung durch concentrirte Säuren ausgeschieden, bei einem solchen Vorgang würde man daher verleitet, das gefällte Chlorbaryum für schwefelsauren Baryt zu nehmen und die reine Säure für unrein zu erklären. Auch bei Ermittlung der schwefligen Säure kann sich leicht Irrthum einschleichen, wenn anstatt des oben empfohlenen Reagens (Zinnchlorür) ein anderes, z. B. Schwefelwasserstoff benützt würde. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wirken allerdings derart auf einander ein, dass sich Wasser bildet und Schwefel ausscheidet, die hierdurch entstehende Trübung aber, welche eben als Kriterium für die Anwesenheit der schwefligen Säure gilt, kann aber ebenso gut von Chlor oder Eisenchlorid verursacht werden, denn das Chlor entzieht dem Schwefelwasserstoff den Wasserstoff und veranlasst dadurch die Ausscheidung von Schwefel; das Eisenchlorid hingegen wird vom Schwefelwasserstoff unter Bildung von Salzsäure und Fällung von Schwefel in Eisenchlorür verwandelt $Fe_2Cl_3 + HS = 2\,(FeCl) + HCl + S$. Die Trübung, welche also in einer Salzsäure durch Schwefelwasserstoff hervorgebracht wird, deutet zwar auf eine Verunreinigung, aber sie lässt diese nicht bestimmt erkennen. Das Chlor kann durch Jodkaliumstärkepapier allerdings nachgewiesen werden, zuverlässiger indess entdeckt man diese Beimengung dadurch, dass man eine Probe der Säure in ein Kölbchen gibt, dieses mit einem Pfropf, in welchem eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre steckt, luftdicht verschliesst, hierauf einen Streifen Lackmuspapier in die Glasröhre gibt und dann das Kölbchen gelinde erwärmt, das in der Salzsäure enthaltene Chlor

entweicht durch die Glasröhre, bleicht das Lackmuspapier und verräth sich auch durch den eigenthümlichen Geruch. Um diese Reaction noch empfindlicher zu machen, kann man das Lackmuspapier befeuchten, wodurch die Absorption des Chlorgases mehr begünstiget wird. Chlor und schweflige Säure zugleich können in der Salzsäure nicht vorkommen, denn sie verwandeln sich in Folge Wasserzersetzung in Salzsäure und Schwefelsäure $Cl + SO_2 + HO = HCl + SO_3$. Die schweflige Säure kann auf verschiedene Art als Verunreinigung in die Salzsäure kommen, entweder dadurch, dass ein oder das andere Materiale mit organischen Stoffen verunreiniget war, oder dadurch, dass aus eisernen Gefässen die Destillation geschah, oder endlich, dass die Menge der Schwefelsäure gering (nur 1 Aeq.), die Temperatur dagegen sehr gesteigert war. Salze können entweder durch Uebers pritzen während der Destillation in die Salzsäure gelangen, meist aber sind sie ein absichtlicher Zusatz, um das spec. Gew. der Säure zu erhöhen. Die Verunreinigung mit Eisenchlorid entdeckt man meist schon auf Eisen, an der gelben Farbe des Präparates, da indess diese Färbung ebensowohl auch vom Chlor oder von organischen Substanzen herrühren kann, so ist es zuverlässiger, eine Probe der Säure mit Ammoniak abzustumpfen, doch so, dass die Reaction noch sauer ist, und dann einige Tropfen gelbes Blutlaugensalz hinzuzufügen. Bei Gegenwart von Eisen entsteht ein blauer Niederschlag.

Die bei weitem wichtigste und wohl auch ziemlich häufig auf Arsen. vorkommende Verunreinigung der Salzsäure ist die mit arseniger Säure. Erhebliche Mengen dieser Beimengung lassen sich durch Schwefelwasserstoffwasser ganz schnell nachweisen, es entsteht nach Zusatz des Reagens entweder augenblicklich oder doch schon nach kurzer Zeit eine gelbe Färbung der Flüssigkeit oder alsogleiche Fällung gelber Flocken, die in Ammoniak mit grosser Leichtigkeit sich lösen. Spuren von Arsen macht der Schwefelwasserstoff nicht sogleich sichtbar, sondern erst nach längerem Stehen an einem mässig warmen Orte setzen sich gelbliche Flocken ab, die indess zuweilen schwer von gleichfalls ausgeschiedenem Schwefel nicht immer mit aller Sicherheit erkannt werden können. Die geringsten Spuren von Arsen werden durch Schwefelwasserstoff gar nicht angezeigt. Bei meinen vielfältigen Versuchen der Reinigung der arsenhältigen Salzsäure mittelst der Rectification über chromsaures Kali habe ich fast immer Destillate erhalten, in welchen sich selbst nach 24stündigem Stehen durch Schwefelwasserstoff kein Schwefelarsen in merkbarer Menge abgeschieden hatte,

und doch war bei einigen durch den Marsh'schen Apparat noch eine wiewohl höchst geringe Verunreinigung von Arsen nachzuweisen. Aus diesen Gründen muss ich daher die Prüfung der officinellen Säure mittelst Schwefelwasserstoff als ungenügend bezeichnen und die Anwendung des Marsh'scher Apparates zur Ausmittlung der Verunreinigung mit Arsen als unerlässlich erklären. Nur jene Salzsäure, welche nach ½ — 1stündiger Prüfung im Marsh'schen Apparate kein Arsen entdecken lässt, kann als arsenfrei betrachtet werden.

Chlormetalle. Die Salzsäure findet in dem pharmaceutischen Laboratorium mehrfache Verwendung. Man benützt sie zur Darstellung der Chlormetalle. Löslich sind indess in der Salzsäure nur jene Metalle, welche das Wasser zu zersetzen vermögen, die Lösungen enthalten aber nicht Metalloxyd und Salzsäure, wie noch so häufig angenommen wird, sondern die Metalle an Chlor gebunden; der Wasserstoff der Salzsäure entweicht während der Lösung gasförmig. Die Metalloxyde werden von der Salzsäure unter Bildung von Wasser in Metallchloride (nicht in salzsaure Metalloxyde) verwandelt. Die Verbindungen der Metallchloride mit Metalloxyden werden Oxychloride genannt, häufig führen sie den Namen basische salzsaure Metalloxyde. Das Algarothpulver z. B. nennt man häufig basisch-salzsaures Antimonoxyd, während es eigentlich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonchlorür ist.

Die Chlorverbindungen der Metalle sind in Wasser fast alle löslich, eine Ausnahme davon macht nur das Chlorsilber und das Quecksilberchlorür (Kalomel); ersteres ist auch in Säuren unlöslich, letzteres dagegen wird durch Säuren in Quecksilberchlorid (Sublimat) und in Quecksilberoxyd zersetzt. In höherer Temperatur sind die meisten Chlormetalle flüchtig, einige verlieren, bei Zutritt der Luft geglüht, Chlor und nehmen dagegen Sauerstoff auf, so insbesondere das Chlormagnesium und die mit der Magnesia verwandten Metalle. Die feuerbeständigen Chlormetalle schmelzen in der Glühhitze zu hornartigen Massen.

Reagentien auf Salzsäure. Als sicherstes Mittel zur Entdeckung der Salzsäure benützt man die Lösung des salpetersauren Silberoxyds, diese erzeugt bei den stärksten Verdünnungen eine milchweisse Trübung, bei minder starken einen käsigen, weissen, aber am Lichte sich bald violett färbenden Niederschlag, der in Ammoniak sich löst und nach Zusatz von Säuren aus der ammoniakalischen Lösung wieder gefällt werden kann. Indess versagt dieses Reagens seinen Dienst, wenn das Chlor in organischen Verbindungen enthalten ist. So z. B. lässt sich das Chlor im

Salzäther, im Chloroform, in der Chloressigsäure, in den sogenannten künstlichen Campherarten, die bei der Einwirkung von Salzsäure auf sauerstofffreie ätherische Oele erhalten werden, durch salpetersaures Silberoxyd erst dann entdecken, wenn die Verbindungen zersetzt werden. Die Zersetzung kann man durch ein Gemisch von Kalilauge und salpetersaurem Silberoxyd in den meisten Fällen erzielen, es scheidet sich bei einer derartigen Behandlung chlorhältiger organischer Verbindungen, wenn nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, so doch beim Erwärmen, sowohl metallisches Silber als Chlorsilber ab, man löst ersteres in Salpetersäure und trennt dadurch letzteres.

Quantitative Bestimmung.

Um die Menge von freiem Chlor oder Salzsäure in einer Flüssigkeit zu bestimmen, kann die pag. 12 flg. beschriebene acidimetrische Probe in Anwendung kommen. Die alkalische Probeflüssigkeit bleibt dieselbe (53·2 durch Glühen getrocknetes kohlensaures Natron zu 1000 Cubikcentimeter aufgelöst), von der zu untersuchenden Salzsäure wiegt man, wenn dieselbe nicht sehr verdünnt ist, 3·64 Grammen ab, bei sehr grosser Verdünnung müsste dagegen das 10fache, also 36·4 Grammen genommen werden. Im ersteren Falle geben die verbrauchten Cubikcentimeter der Natronlösung unmittelbar die Procente. Bei Anwendung von 36·4 Grammen, also der zehnfachen Menge, geben dagegen die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelprocente an.

---

15. Acidum hydrochloricum dilutum purum.

Reine verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Acidum muriaticum dilutum. Acidum hydrochloratum dilutum. Spiritus salis acidus.

℞

Reine concentrirte Chlorwasserstoffsäure . . . *ein Pfund.*

Mische sie mit

Destillirtem Wasser . . . . . *einem Pfunde.*

Sie habe das spec. Gew. 1·060.

Sie enthält in 100 Theilen 12 Theile Chlorwasserstoffgas.

Im Vergleich mit der bisher bestandenen Pharmacopöe findet sich bezüglich des spec. Gewichtes der concentrirten sowohl als der ver-

dünnten Chlorwasserstoffsäure eine Abweichung. Die in der neuen Pharmacopöe vorgeschriebenen Säuren sind schwächer, und zwar die verdünnte um 2, die concentrirte um 16 Procente. Nach den früheren Bestimmungen hatte die conc. Säure ein spec. Gew. von 1·20 und die verdünnte 1·07. Im Vergleich mit allen übrigen Pharmacopöen ist die verdünnte Chlorwasserstoffsäure der östreichischen die stärkste. Baiern, Sachsen, Schleswig, Dänemark, Hessen normiren das spec. Gew. der verdünnten Säure auf 1·03, das der concentrirten auf 1·12 bis 1·13. In der preussischen Pharmacopöe ist blos die concentrirte Chlorwasserstoffsäure mit dem spec. Gew. 1·12 aufgenommen.

---

† 16. Acidum hydrocyanicum.

Cyanwasserstoffsäure.

Acidum hydrocyanatum. Acidum borussicum. (Acidum zooticum.) **Blausäure.**

℞

Gepulvertes gelbes Cyaneisenkalium . . *eine halbe Unze.*

Gebe es in einen Glaskolben und übergiesse es mit

Concentrirter reiner Schwefelsäure . . . *zwei Drachmen,*

die vorher mit

Destillirtem Wasser . . . . . *einer halben Unze*

verdünnt wurde.

Nachdem der Liebig'sche Kühlapparat und damit die durch Eis stark abgekühlte Vorlage, welche

Destillirtes Wasser . . . . . *eine halbe Unze*

enthält, angepasst ist, werde aus dem Sandbade bis zur Trockene destillirt.

Zu der in der Vorlage erhaltenen Flüssigkeit werde so viel Wasser gegeben, dass sie in 100 Theilen 2 Theile wasserfreie Cyanwasserstoffsäure enthält.

Sie werde in weissen Glasgefässen, die nicht über eine halbe Unze fassen und in schwarzes Papier eingewickelt und gut verstopft sind, sorgfältig aufbewahrt.

Die höchst giftige Flüssigkeit sei farblos klar, von eigenthümlichem betäubendem Geruch, vollständig flüchtig. Sie muss mit Aetzkali und schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure einen blauen Niederschlag geben.

Dieses erst zu Anfang unseres Jahrhunderts in den Arznei- Bemerkungen.
schatz aufgenommene und nun zum Glücke für die leidende Menschheit wieder obsolete Arzneimittel ist blos in Rücksicht auf die südlichen Provinzen der Monarchie, wo dasselbe noch ärztliche Anwendung findet, in die neue Pharmacopöe aufgenommen worden. Man wollte wenigstens dahin wirken, dass dieses höchst giftige Präparat in allen Officinen von derselben Stärke angetroffen werde.

Man hat sich schon seit jeher abgemüht, Darstellungsmethoden zu ersinnen, nach welchen durch Zersetzung von Cyanverbindungen eine wässerige Blausäure von stets gleichem Gehalte gewonnen werden könnte. Alle Erfahrungen und eigends angestellten Versuche, diese Aufgabe zu lösen, haben aber das Vergebliche dieser Bemühungen dargethan. Selbst die besten Vorschriften sind so sehr von der individuellen Geschicklichkeit und Einsicht des Darstellers abhängig, dass dadurch allein schon eine Unzuverlässigkeit in dem Gehalte des Präparates erwächst; hierzu gesellt sich noch ein zweiter ebenso wesentlicher Umstand, nämlich der, dass die Blausäure sehr leicht der Zersetzung unterliegt, und dass daher bei minder sorgsamer Aufbewahrung selbst ein tadelloses Präparat bald eine Aenderung in seinem Verhalten erfahren kann.

Um den Schwierigkeiten bei der Darstellung des Präparates zu begegnen, hat man in neuerer Zeit zwei Wege eingeschlagen und empfohlen: entweder wasserfreie Blausäure zu bereiten und dieselbe durch Verdünnung mit Wasser auf den nöthigen Concentrationsgrad zu bringen; oder eine Blausäure von stärkerer Concentration als die geforderte zu bereiten, ihren Gehalt an Cyanwasserstoff quantitativ zu bestimmen und ihr dann so viel Wasser noch hinzuzufügen, als die geforderte Verdünnung verlangt. Die Pharmacopöe hat dieses letztere Verfahren adoptirt. Man hielt die Darstellung der wasserfreien Säure für eine zu gefährliche Operation.

Zur besseren Würdigung aller Einzelheiten, welche bei der Bereitung der wässerigen Blausäure: Blausäurebereitung in Betracht gezogen werden müssen, mögen folgende Bemerkungen der Beschreibung des Verfahrens vorausgehen.

Als Materiale zur Blausäurebereitung dienen die Cyanverbindungen, namentlich das gelbe Blutlaugensalz, ferner das Cyankalium, schon seltener das Cyanquecksilber, Cyanblei u. dergl. Zur Zerlegung dieser Verbindungen benützt man Säuren, am häufigsten Schwefelsäure oder Salzsäure.

Das gelbe Blutlaugensalz ist eine Doppelverbindung des aus dem gelben Blutlaugensalze, Cyans; es enthält 2 Aequivalente Cyankalium, 1 Aeq. Cyaneisen und ausserdem 3 Aeq. Krystallwasser. Unterwirft man diese Verbindung

der Einwirkung stärkerer Säuren, insbesondere der Schwefelsäure, so wird dadurch allerdings eine, aber nicht vollständige Zersetzung bewirkt. Das Cyaneisen widersteht der Einwirkung der Schwefelsäure fast gänzlich (nur Mohr will durch wiederholte Destillationen des Rückstandes der Blausäurebereitung mit Wasser mehr Blausäure erhalten haben als vom Cyankalium geliefert werden kann), wogegen das Cyankalium zum grösseren Theile zersetzt wird. Es bildet sich, indem das Hydratwasser der zugesetzten Schwefelsäure seine Elemente an das Cyankalium abgibt: schwefelsaures Kali und Cyanwasserstoff, letzterer vereiniget sich aber im Momente seines Freiwerdens mit dem Eisencyanür und bildet die sogenannte Eisenblausäure, welche erst bei einer 100° übersteigenden Temperatur in Cyaneisen und Blausäure zerfällt. Hierdurch wird es erklärlich, warum bei der Zersetzung des Blutlaugensalzes die Entwicklung der Blausäure erst bemerkbar wird, wenn die Temperatur bis ungefähr 100° gestiegen ist. Die Zersetzung des Blutlaugensalzes fängt aber jedenfalls schon früher an, denn es beginnt bereits bei 60° ein grünes Pulver sich auszuscheiden, das in der Retorte neben dem schwefelsauren Kali als Rückstand bleibt und über dessen Zusammensetzung aber man bisher noch nicht im Reinen ist. Es enthält Eisencyanür, Wasser und höchst geringe Mengen Kalium.

Alle Erfahrungen vereinigen sich ferner auch darin, dass man keineswegs sämmtliches an das Kalium gebundene Cyan als Blausäure erhalte, sondern in der Ausbeute sich ein Ausfall ergebe, der nach Einigen $^1/_3$, nach Anderen $^1/_4$ des Cyankaliums, das im Blutlaugensalze enthalten ist, entspricht. Ob dieser Rest unzersetzt als Rückstand mit dem Cyaneisen verbunden bleibe, oder ob eine ihm entsprechende Menge Blausäure durch die Schwefelsäure in Ammoniak und Ameisensäure zersetzt werde, ist bisher noch nicht entschieden.

durch Zersetzung mit Schwefelsäure,

Nach dem bisher erörterten Verhalten lässt sich die zur Zersetzung des Blutlaugensalzes erforderliche Menge Schwefelsäure leicht bestimmen. Da nur das Cyankalium der zersetzenden Einwirkung der Säuren unterliegt, so hat man blos bei der Berechnung der Schwefelsäuremenge auf diesen Bestandtheil des Blutlaugensalzes Rücksicht zu nehmen. Es frägt sich nur, ob es zur Gewinnung der Blausäure hinreiche, blos so viel Schwefelsäure anzuwenden, dass aus dem Cyankalium neutrales Salz gebildet werden könne oder ob die Erzeugung eines sauren Salzes grössere Vortheile biete. Obwohl auch hierüber die Meinungen getheilt sind, so neigt sich doch Theorie und Erfahrung für ersteres. Die Blausäure ist eine so schwache und zu-

gleich flüchtige Säure, dass sie sich der grossen Affinität der Schwefelsäure gegenüber in ihren Verbindungen nicht behaupten kann. Es ist also überflüssig, die chemische Affinität der Schwefelsäure noch durch das Moment der Masse zu begünstigen, es genügt, durch eine entsprechende Verflüssigung des Salzes ihre Einwirkung zu fördern. Vergleichende Versuche haben dargethan, dass die Ausbeute an Blausäure bei Anwendung von mehr Schwefelsäure, als zur Bildung eines neutralen Salzes nöthig ist, nicht vermehrt wird, dass dagegen dadurch die Blausäure leicht eine Zersetzung in Ameisensäure und Ammoniak erfahre. Nimmt man also so viel Schwefelsäure als zur Bildung von saurem schwefelsauren Kali erfordert wird, so würde man weniger die Abscheidung der Blausäure als ihre Zersetzung begünstigen.

Da das Blutlaugensalz 2 Aeq. Cyankalium enthält, so erfordern 211 Gewichtstheile (= 1 Aequiv.) Blutlaugensalz 98 Gewichtstheile (= 2 Aeq.) Schwefelsäure zur Zersetzung. Die Pharmacopöe schreibt vor, auf vier Drachmen Blutlaugensalz zwei Drachmen Säure zu nehmen. Diese Menge ist zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Kali mehr als ausreichend. Der geringe Ueberschuss schadet nichts, er begünstiget nur die Zersetzung des Blutlaugensalzes und gestattet eine raschere Destillation, ja es hat sich erfahrungsmässig herausgestellt, dass das beste Verhältniss jenes ist, in welchem auf ein Aeq. Blutlaugensalz drei Aeq. Schwefelsäure, also zehn Gwthle. des ersteren auf sieben Gwthle. des letzteren kommen.

Zur Bereitung der wässerigen Blausäure wird die Schwefelsäure nicht concentrirt, sondern verdünnt angewendet. Die zweckmässigste Verdünnung ist die mit zwei bis drei Theilen Wasser; es wird dadurch eine solche Verflüssigung des Gemisches bewirkt, dass die Einwirkung auf das Blutlaugensalz allseitig sein kann, und die zerlegende Einwirkung der Schwefelsäure auf die Blausäure nicht mehr im erheblichen Grade stattfindet. Eine grössere Verdünnung, etwa mit der zehnfachen Wassermenge, schützt die abgeschiedene Blausäure vor der Zersetzung nicht besser, erschwert dagegen die Destillation, da sie das stossweise Aufkochen und in Folge dessen ein Uebers pritzen des Retorteninhaltes begünstiget. Um letzterem zu begegnen, gibt man in das Destillirgefäss einige Schnitzel von Platinblech oder Platindraht. Bei Anwendung von sieben Theilen Säure auf zehn Theile Blutlaugensalz, kocht indess das Gemisch selbst über freiem Feuer ganz gleichförmig ohne Stossen.

die mit Wasser verdünnt wird.

Um eine dem angewandten Blutlaugensalze entsprechende Cautelen.

Ausbeute an Blausäure zu erhalten, ist es eine wesentliche Bedingung, dass die Schwefelsäure frei von Salpetersäure sei.

Von Salpetersäure freie Schwefelsäure.

Man kann allerdings englisches Vitriolöl zur Darstellung verwenden, aber bei so geringen Mengen von Materialien, wie bei der Blausäurebereitung in Anwendung kommen, ist die Anwendung von reiner Schwefelsäure gewiss kein so vertheuernder Zusatz, dass er bei Berechnung der Kosten schwer ins Gewicht fiele. Die Anwendung anderer Säuren, etwa der Phosphorsäure, hat keinen Vorzug.

Rasche Destillation.

Sehr wesentlich dagegen für die Erzielung der nöthigen Ausbeute als auch für das gute Gelingen der Operation ist die passende Regelung der Temperatur während der Destillation. Betreibt man diese langsam, so bleibt die Blausäure mit der noch nicht an das Kali gebundenen Schwefelsäure längere Zeit in Berührung, eine Folge davon ist ihr Zerfallen in Ameisensäure und Ammoniak, dagegen sichert eine rasche Destillation die Ausbeute; man trage daher Sorge, dass das Gemisch lebhaft siede, dagegen die Vorlage gut abgekühlt werde, damit die blausauren Dämpfe sich in dem Grade verdichten können in dem sie gebildet werden. In der Regel ist die Zersetzung des Blutlaugensalzes und die Verflüchtigung der Blausäure noch vor dem Trockenwerden des Retorteninhaltes beendet, so dass es genügt, je nach der zugesetzten Wassermenge $^2/_3$—$^3/_4$ der Flüssigkeit abzudestilliren.

Die Destillation kann bei Anwendung von sieben Theilen Säure auf zehn Thle. Blutlaugensalz auf offenem Feuer geschehen, dieses ist aber bei einem geringeren Verhältnisse wegen des stossweisen Aufkochens nicht mehr räthlich. Die Anwendung eines Wasserbades ist ungenügend; die Wärme, die ein solches Bad liefert, ist zu gering, um eine völlige Abscheidung der Blausäure zu bewirken, man müsste nur Alcohol dem Gemische zusetzen, wie die preussische Pharmacopöe angeordnet hat, ein Zusatz, der sich in keiner anderen Beziehung rechtfertigen lässt. Gewöhnlich empfiehlt man eine völlig concentrirte Lösung vom Chlorcalcium statt dem Wasserbade zu verwenden, und allerdings entspricht dieses Bad allen Anforderungen, es liefert hinreichende Wärme, ohne dieselbe übermässig steigern zu lassen. Da indess ein Anbrennen des Gefässinhaltes nicht zu besorgen ist, so kann ganz gut auch das praktisch viel mehr geprüfte und dem Pharmaceuten bequemere Sandbad in Anwendung kommen, nur nehme man keine zu dicke Sandschichte, die sich zu langsam und ungleichförmig erwärmt und daher unnütz viel Brennstoff erfordert.

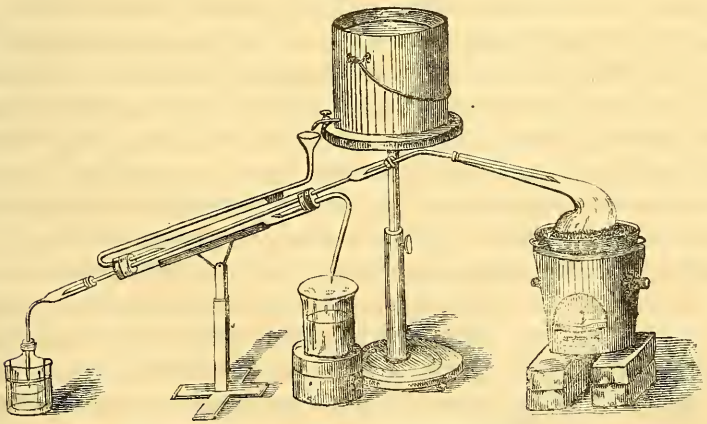
Bei der Wahl des passendsten Destillirgefässes ist endlich noch

ein Umstand besonders zu berücksichtigen. Der bei der Destillation dickflüssige Retorteninhalt bewirkt während des Kochens ein, wenn gleich gelindes, Aufschäumen; die unlösliche blaugrüne Masse zieht sich in Form eines feinen Häutchens an den Wänden des Gefässes hinan und kann sonach leicht sogar in die Vorlage gelangen, dadurch eine Verunreinigung des Destillates und eine Rectification desselben nöthig machen. Man wende daher zunächst geräumige Gefässe an, und wählt man, wie die Vorschrift der Pharmacopöe will, einen Kolben, so sorge man dafür, dass derselbe einen langen Hals habe, damit das Hinanziehen des blauen Häutchens bis zum Pfropfe und von da zur Verbindungsröhre nicht so leicht stattfinden kann. Sicherer ist die Anwendung einer Retorte, die aber mit dem Halse schief nach aufwärts gerichtet sein muss, damit das Zurückfliessen der im Halse verdichteten Flüssigkeit begünstiget und damit das Aufsteigen des Häutchens erschwert werde. Die Röhre, welche die Retorte mit dem Kühlapparat in Verbindung bringt, muss von allen Seiten frei, gerade in der Mitte des Retortenhalses sich befinden und dort nirgends dem letzteren anliegen. Geräumiges Gefäss.

Nach allem bisher Erörterten erscheint sonach folgende Anordnung des Apparates am zweckmässigsten.

Man gibt die vorgeschriebene Menge Blutlaugensalz gepulvert in eine tubulirte Retorte, Fig. 9 a, oder in einen Kolben von solcher Grösse, dass der Rauminhalt des Gefässes ungefähr das Doppelte der Apparat.

Fig. 9 a.

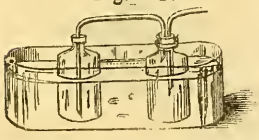


Mischung betrage, und giesst dann die mit zwei Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzu. Das so gefüllte Gefäss wird in eine mehr tiefe als weite Blechschale gestellt, auf deren Boden eine dünne Sand-

schichte sich befindet. Den Zwischenraum füllt man hierauf gleichfalls mit feinem Sand aus, letzterer muss jedenfalls das Niveau der im Destillirgefässe enthaltenen Masse überragen, daher die Schale so tief sein, dass sie das Destillirgefäss mindestens zu zwei Drittheilen einschliesst. Wählt man statt dem Sande eine Lösung von Chlorcalcium, so gibt man auf den Boden der Schale einen Triangel, der dem Destillirgefäss als unmittelbarste Stütze dient und es möglich macht, dass selbes von allen Seiten, also auch am Boden von der Chlorcalciumlösung bespült werde. Der Retorte gibt man eine mit dem Halse nach aufwärts gerichtete Stellung und verbindet sie mittelst durchbohrter Körke und der stumpfwinklicht gebogenen Glasröhre (für den Kolben müsste ein spitzwinklichtes Rohr gewählt werden) mit dem Liebigschen Kühlapparat. An das untere Ende des letzteren fügt man gleichfalls mittelst eines passenden Korkes einen krummen Vorstoss an, der in eine Flasche mündet, welche die vorgeschriebene Menge Wasser enthält und zur Aufnahme des Destillates bestimmt ist, die Röhre des Vorstosses soll so lang sein, dass sie in das Wasser der Vorlage reicht, denn da die Luft den Blausäuredampf sehr leicht mit sich fortführt, so soll der Destillirapparat eine solche Einrichtung haben, dass er wenig Luft hält und diese hindert, während der Destillation ungehindert einzutreten und im Apparate zu circuliren. Damit aber auch gegen Ende der Destillation kein Zurücksaugen des Destillates erfolgen kann, so gebe man die Vorlage auf eine bewegliche Unterlage, um dieselbe, wenn sich mehr Flüssigkeit angesammelt hat, so stellen zu können, dass der Vorstoss nur wenig in die Flüssigkeit eintaucht.

Das Wichtigste ist eine gute Abkühlung; man speise daher nicht blos den Kühler mit eiskaltem Wasser, sondern stelle auch die Vorlage in ein weiteres Gefäss, welches kaltes Wasser enthält. Die Vorlage selbst bleibt offen, ein luftdichter Verschluss des Apparates, wie ihn die preussische Pharmacopöe empfiehlt, ist jedenfalls in seiner Handhabung viel gefährlicher. Will man sehr sicher gehen, so bringe man die erste Vorlegeflasche mit dem Kühler, Fig. 9 b, und durch ein zweischenkliges Verbindungsrohr mit einer zweiten Flasche in luftdichte Verbindung, und gebe auch in die zweite Flasche etwas Wasser, damit dasselbe die etwa entweichenden Dämpfe der Blausäure zurückhalten könne. Bei dieser Einrichtung ist es nicht nöthig, dass der Vorstoss in das vorgeschlagene Wasser der ersten Vorlage eintauche. Beide Vorlagen müssen aber

Fig. 9 b.



gleich gut abgekühlt werden. Indess ist eine so weit getriebene Vorsicht nicht nöthig.

Die runde Oeffnung der Röhre, welche das Destillirgefäss mit dem Kühler verbindet, sprenge man mittelst einer Feile aus, dass die Oeffnung eine mehr oblonge Form erhalte, bei welcher sich die verdichtete Flüssigkeit weniger leicht ansammeln und die Mündung gleich einem Wasserventile verschliessen kann. Zur Sicherstellung der Reinheit des Präparates ist diese scheinbar kleinliche Vorsorge von wesentlicher Bedeutung.

Dauer der Destillation

Die Vorschrift empfiehlt die Destillation bis zum Trockenwerden des Gefässinhaltes fortzusetzen; es geschah um eine bestimmte Weisung zu geben, nothwendig ist dieses nicht, denn bei rascher Destillation geht fast alle aus dem Cyankalium abscheidbare Blausäure in der ersten halben Stunde in die Vorlage über. Setzt man die Destillation weiter fort, so erhält man wohl noch kleine Mengen Blausäure, aber verunreinigt mit anderen flüchtigen Produkten, selbst mit Schwefelsäure, es muss daher diese Anordnung der Pharmacopöe, besonders weil zugleich die Anwendung eines Sandbades empfohlen wurde, als unpassend bezeichnet werden, und sie findet nur insoferne ihre Rechtfertigung, als die zur Zersetzung des Blutlaugensalzes vorgeschriebene Menge Schwefelsäure vom Kali vollständig gebunden und in so ferne bei mässiger Hitze der Verflüchtigung entzogen werden kann.

Verdünnung der Blausäure mit Wasser.

Die Vorschrift verlangt nach beendeter Destillation, die erhaltene Blausäure mit so viel Wasser zu verdünnen, dass sie gerade zwei Procent Cyanwasserstoff enthält. Um dieser Vorschrift nachzukommen, muss vor allem der Blausäuregehalt des Destillates quantitativ bestimmt werden, denn wie schon früher angedeutet, lässt sich aus der Menge der zur Blausäurebereitung verwendeten Materialien nie im Vorhinein bestimmen, welche Stärke das Destillat haben werde. Durch Rechnung lässt sich allerdings finden, dass die ganze Menge der Destillation 9·64 Drachmen (9 Drachmen und 38 Gran) betragen dürfte und dass in dieser Flüssigkeitsmenge 0·765 Drachmen (45·9 Gran) Blausäure, somit in 100 Theilen 7·9 Theile Blausäure enthalten sind. Die Rechnung stimmt aber nie mit dem Versuche so zusammen, dass bei einem so höchst wirksamen Arzneimittel es zulässig wäre, selbst kleinere Differenzen zu vernachlässigen.

Bestimmung des Blausäuregehaltes.

Um den Blausäuregehalt des Destillates zu ermitteln, verfahre man in folgender Art. Man wiegt in ein kleines Becherglas 50

oder wenn man will 100 Gran des Destillates sehr genau ab, und
a. aus dem Cyansilber. setzt hierauf tropfenweise unter vorsichtigem Umrühren mit einem Glasstabe, so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Hat man sich durch einen Tropfen Silberlösung, welcher zur klaren Flüssigkeit gegeben wird, überzeugt, dass alle Blausäure bereits an Silber gebunden ist, mithin keine weitere Trübung mehr entsteht, so säuert man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salpetersäure an und lässt dann im bedeckten Glase den Niederschlag absetzen, endlich sammelt man ihn auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn so lange aus, bis das abfliessende Wasser mit Salzsäure nicht mehr getrübt wird, trocknet ihn endlich wieder bei 100° so lange, bis er nichts mehr am Gewichte verliert, und bestimmt endlich sein Gewicht. Je fünf Gran Cyansilber entsprechen einem Gran wasserfreier Blausäure.

Bei dieser Bestimmung darf die Salpetersäure nicht zu concentrirt und auch nicht vor der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt werden, da hierdurch wenn auch geringe Mengen Blausäure eine Zersetzung erleiden könnten; dieser Salpetersäurezusatz soll aber auch nicht ganz unterbleiben, weil die etwa vorhandene Ameisensäure durch Reduction des Silberoxyds zu regulinischem Silber die Gewichtsmenge des Cyansilbers vermehren würde; dieses geschähe besonders leicht, wenn zugleich Ammoniak im Destillate enthalten wäre.

Anstatt auf einem bei 100 getrocknetem Filter das Cyansilber zu sammeln, kann man sich auch aus demselben Stück weissen Papieres zwei Filter von genau gleichem Gewichte machen, das eine ins andere stecken und dann auf das innere das Cyansilber bringen. Nachdem der Niederschlag sammt den Filtern bei 100—120° getrocknet wurde, zieht man das innere den Niederschlag enthaltende Filter vom äussern ab, legt letzteres als Tara zu den Gewichten und bestimmt durch sorgfältige Wägung das Cyansilber. Es reicht nicht hin, die Filter von genau gleicher Grösse zu machen, sie können desshalb doch von verschiedenem und zwar mehr als um ein Gran abweichendem Gewichte sein, man muss sie vor dem Versuche jedenfalls genau wägen. Man pflegt, um das umständliche Trocknen der Filter zu umgehen, das Cyansilber im Porzellantiegel stark zu glühen, so dasselbe in regulinisches Silber zu verwandeln und dann aus der Menge des Silbers den Blausäuregehalt zu berechnen; vier Gran Silber entsprechen einem Gran Blausäure. Dieses Verfahren ist aber sehr ungenau, weil immer Kohlensilber oder Paracyansilber das Gewicht des regulinischen Silbers vermehrt.

Eine höchst einfache und schneller ausführbare Methode der Blausäurebestimmung hat Liebig angegeben: Sie besteht in dem sogenannten volumetrischen Verfahren, von dem bereits pag. 12 ff. Erwähnung geschah. Die Bestimmung gründet sich auf die Eigenschaft, dass das Silberoxyd sowohl, als auch das Cyansilber und das Chlorsilber im Cyankalium löslich sind und dass aus diesen Lösungen das Chlorsilber früher als das Cyansilber durch entsprechende Reagentien gefällt wird. Versetzt man eine blausäurehältige Flüssigkeit mit Kalilösung, so bildet sich blausaures Kali (Cyankalium), fügt man zu dieser alkalischen Flüssigkeit salpetersaure Silberlösung tropfenweise hinzu, so wird im Verhältniss der zugesetzten Silberlösung zwischen den Bestandtheilen dieser und des blausauren Kali ein Austausch stattfinden, salpetersaures Kali und Cyansilber gebildet; letzteres löst sich in dem blausauren Kali so lange auf, bis gerade die Hälfte der in der Flüssigkeit enthaltenen Blausäure in Cyansilber verwandelt und sonach die Doppelverbindung Ag Cy + KCy Cyansilber-Kalium gebildet wurde; diese Verbindung wird vom überschüssigen Aetzkali nicht zersetzt und ist in demselben unverändert löslich. Bringt man aber noch mehr Silberlösung hinzu, so gibt das Cyankalium der Doppelverbindung unter Bildung von salpetersaurem Kali Cyan ab, es entsteht Cyansilber, das nicht weiter mehr ein Lösungsmittel trifft und desshalb niederfällt. Enthielt die Flüssigkeit Chlorkalium, so bleibt die Reaction dieselbe, nur wird nach Bildung der Doppelverbindung bei weiterem Zusatz von salpetersaurer Silberlösung nicht das Cyankalium, sondern das Chlormetall zunächst zersetzt und Chlorsilber gebildet, welches in Ermanglung eines Lösungsmittels niederfällt, weil es vom Cyankalium weniger stark zurückgehalten wird, als das Cyansilber. Die erst erscheinende und bleibende Trübung zeigt also den Moment an, wo gerade die Hälfte Blausäure an das Silber gebunden ist. Aus der Menge des hierzu verbrauchten salpetersauren Silbers kann daher leicht die Menge Blausäure bestimmt werden.

Probe nach Liebig.

Die zu dieser Bestimmung nöthige Silberlösung wird in der Art bereitet (titrirt), dass man 10·8 Grammes chemisch-reines Silber vorsichtig in verdünnter reiner Salpetersäure löst, die Lösung in demselben Gefässe zur Trockenheit verdunstet und dann den Rückstand mit der Vorsicht schmilzt, dass keine Reduction des Silberoxyds stattfindet, man löst hierauf in der nöthigen Menge Wasser, bringt die Lösung unter den pag. 14 angegebenen Vorsichten in das Litermass, welches genau gefüllt wird. Von der blausäurehältigen Flüssigkeit

Bereitung der titrirten Silberlösung.

nimmt man eine solche Gewichtsmenge, die gerade zwei Aeq. Blausäure = 54 ausdrückt, also 54 Grammen oder um dem Versuche nicht die ganze Ausbeute zu opfern 5·4 oder 0·54 Grammen. Im ersteren Falle entspricht jeder verbrauchte Cubikcentimeter der Silberlösung 0·0054 Grammen oder 0·01 Procent Blausäure. Hat man nur 5·4 Grammen genommen, so entspricht einem Cubikcentimeter Flüssigkeit 0·1% Blausäure und bei Anwendung von 0·54 Grammen der blausäurehältigen Flüssigkeit entspricht jedem verbrauchten Cubikcentimeter der Silberlösung gerade ein Procent Blausäure. So geringe Mengen können indess nur dann zur Untersuchung genommen werden, wenn man eine sehr concentrirte Blausäure auf ihren Gehalt zu bestimmen hat; in diesem Falle verdünnt man jedoch die genau abgewogene Menge Flüssigkeit vor dem Zusatz der Silberlösung mit der acht- bis zehnfachen Menge destillirtem Wasser.

Volumetrisches Verfahren.

Das Verfahren ist sehr einfach. Man wiegt die Blausäure in einem Kölbchen genau ab, macht hierauf dieselbe mit einigen Tropfen Aetzkalilösung alkalisch, und fügt dann aus der ganz gefüllten Bürette so lange Silberlösung tropfenweise hinzu, bis eine schwache bleibende Trübung entsteht. Die verbrauchte Silbermenge wird abgelesen und nach obiger Angabe berechnet. Nach dem jedesmaligen Hinzufügen einiger Tropfen Silberlösung schüttle man die Flüssigkeit gut durch einander, es entsteht bei jedem Tropfen der Silberlösung anfänglich eine Trübung, die aber beim Schütteln schnell verschwindet; man muss daher, besonders wenn man schon dem Sättigungspunkte nahe zu sein glaubt, mit dem Zusatz der Lösung vorsichtig sein, damit man weder zu viel noch zu wenig von der Lösung zusetzt.

Verfahren durch Wägung

Ist man nicht im Besitz einer Bürette, so kann auch auf einer gewöhnlichen Tarirwage diese Analyse ausgeführt werden. Man nehme 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd und löse es in 5937 Gran destillirtem Wasser, so dass die Lösung geradezu 6000 Gran wiegt. Man wiegt hierauf 100 Gran der blausäurehältigen Flüssigkeit ab, verdünnt sie, falls sie concentrirt wäre mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser, versetzt sie mit einigen Tropfen Kochsalz- und Kalilösung und fügt endlich von der vorher genau gewogenen Silberlösung tropfenweise so lange zu, bis eine bleibende Trübung entsteht. Wiegt man die Silberlösung nach beendetem Versuche wieder, so gibt der Gewichtsverlust an, wie viel Silberlösung verbraucht wurde. 300 Grane derselben entsprechen einem Gran wasserfreier Blausäure. So viel 300 Gran Silberlösung verbraucht werden, eben so

viele Gran (Procent) Cyanwasserstoff sind in der untersuchten Flüssigkeit enthalten; hätte man z. B. 2750 Gran der Silberlösung zur Sättigung von 100 Gran Blausäure verbraucht, so enthält die untersuchte Probe $7\frac{1}{6}$ Procent Blausäure, denn $300 : 1 = 2150 : x = 7{\cdot}166$.

Wollte man nicht 100 Gran Blausäure zur Analyse verwenden, so kann dies wohl geschehen, nur müsste in einer besonderen Rechnung der Procentgehalt ausgemittelt werden. Es führt hierzu die Proportion: die Gewichtsmenge der untersuchten Substanz verhält sich zu der in ihr enthaltenen Blausäuremenge (welche aus der verbrauchten Silberlösung ersichtlich ist), wie $100 : x$.

Berechnung der zur Verdünnung nöthigen Wassermenge.

Die zur Verdünnung einer concentrirten Säure auf den von der Pharmacopöe geforderten Procentgehalt nöthige Wassermenge wird nach der bei der Chlorwasserstoffsäure erörterten Berechnung ausgemittelt; man multiplicirt die Gewichtsmenge der concentrirten Säure mit ihrem Procentengehalt und dividirt das erhaltene Product durch zwei (den Procentgehalt der officinellen Säure). Der Quotient gibt die Menge der zweiprocentigen Blausäure an, welche aus der concentrirteren erhalten werden kann, und der Unterschied zwischen den Mengen beider gibt die Wassermenge an, welche zur Verdünnung benöthigt wird. Z. B. hat man 9·6 Drachmen Blausäure von 7·9 Procent auf Blausäure von zwei Procent zu verdünnen, so erhält man 37·9 der letztern und es werden hierzu 28·3 Drachmen Wasser erfordert, denn $\frac{9{\cdot}6 \times 7{\cdot}9}{2} = \frac{75{\cdot}84}{2} = 37{\cdot}9$ davon ab 9·6, so bleiben 28·3 als Wasser, das noch hinzuzufügen ist.

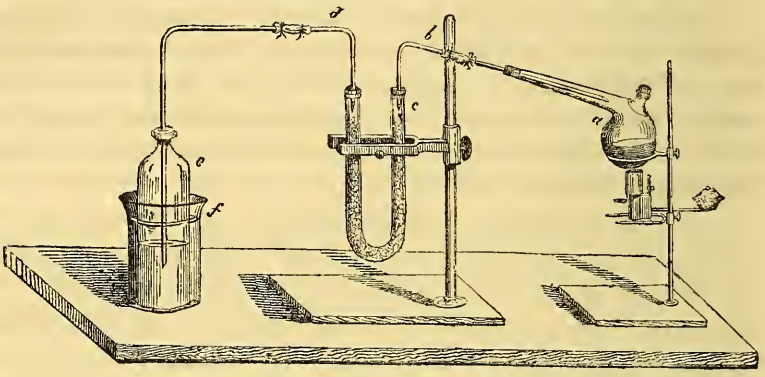
Bereitung der officinellen Säure mittelst wasserfreier Blausäure.

Wollte oder könnte man aus was immer für Gründen den Blausäuregehalt seines Präparates nicht nach den eben angegebenen analytischen Methoden ermitteln, so stünde der Ausweg offen, wasserfreie Blausäure zu bereiten und dann diese mit so viel Wasser zu mischen, dass sie der geforderten Verdünnung entspricht. Ihre Darstellung kann in folgender Art bequem und ohne grössere Gefahr als auch mit der Darstellung der wässerigen Blausäure verknüpft ist, geschehen.

Man wiegt zehn Theile Blutlaugensalz ab, gibt sie gepulvert in eine tubulirte Retorte, Fig. 10 *a*, die mit dem Halse schief nach aufwärts gestellt und mittelst einer entsprechend gebogenen Gasentbindungsröhre *b* mit einer U förmig gebogenen Röhre *c*, welche oberst einige Stückchen Cyankalium und darunter geschmolzenes Chlorcalcium

enthält, luftdicht verbunden ist und dazu dient dem entweichenden blausauren Dampf das Wasser zu entziehen. Von der Uförmigen

Fig. 10.



Röhre führt ein zweischenkliges Verbindungsrohr *d* in eine mehr hohe als weite Flasche, welche zur Aufnahme der Blausäure dient und in einem Kühlgefässe *f* sich befindet.

Diese Flasche wird sorgfältig von aussen gereinigt und getrocknet vor der Operation sammt dem längeren Schenkel der Verbindungsröhre *d*, welcher in einem den Hals der Vorlage schliessenden Kork steckt und mit dem kürzern Schenkel durch ein Kautschukröhrchen zusammengehalten ist, genau tarirt und dann ungefähr bis aufs Drittheil mit destillirtem Wasser angefüllt. Das Gewicht des Wassers wird genau ausgemittelt und nebst der Tara des Gefässes notirt, der längere Schenkel der Verbindungsröhre soll unter das Niveau des Wassers tauchen.

Ist der Apparat zusammengestellt, so gibt man durch den Tubus der Retorte 7 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure, welche mit 14 Gewichtstheilen Wasser verdünnt wurden. Man verschliesst hierauf den Tubus sehr gut, umgibt den Hals der Retorte mit in eiskaltes Wasser getauchten aber gut ausgewundenen Tuchlappen, die U förmige Röhre mit eiskaltem Wasser und die Vorlage mit schmelzendem Eis. Der Pfropf der Verbindungsröhre liegt nur leicht auf dem Halse der Vorlage, so dass aus dem Apparate die Luft entweichen kann. Hierauf bringt man durch anfangs gelindes Erwärmen den Retorteninhalt zum Kochen und setzt die begonnene Destillation 15—20 Minuten lang rasch fort.

Nach beendeter Destillation tauscht man das Kühlgefäss, welches die U förmige Röhre während der Destillation umgab, gegen ein anderes aus, welches 30—36° warmes Wasser enthält. Sämmtliche Blausäure, welche während der Destillation in der U förmigen Röhre sich angesammelt hatte, geht nun in die Vorlage über, die daher sehr stark abgekühlt werden muss. Während dieser Manipulation darf jedoch die Retorte selbst noch nicht erkaltet, sondern sie muss bis nahe zum Kochen des Inhaltes erwärmt sein, denn sonst würde die Blausäure statt in die Vorlage in die Retorte zurück destilliren, und das Wasser der Vorlage könnte in die U förmige Röhre zurücktreten; es muss daher dafür gesorgt werden, dass der Druck der Dämpfe im Apparate mindestens dem äusseren Luftdrucke das Gleichgewicht halte. Ist alle Blausäure in die Vorlage überdestillirt, was man leicht erkennt, indem alle Flüssigkeit im Chlorcalciumrohre dann verschwunden ist, so entfernt man zuerst von der Trockenröhre das warme Wasser, hierauf von der Retorte das Feuer und lüftet unmittelbar darnach den Stöpsel, welcher den Tubus der Retorte verschliesst.

Nach einiger Zeit, während welcher aber die Vorlage stets von Eis umgeben sein muss, löst man den längeren Schenkel der Verbindungsröhre *d* vom kürzeren ab, drückt den Pfropf fest in den Hals der Flasche, trocknet diese sorgfältig ab und bestimmt ihr Gewicht. Um das, was sie schwerer als vor der Operation geworden ist, enthält sie wasserfreie Blausäure. Man setzt ihr hierauf mit Rücksichtnahme auf das bereits in die Vorlage gegebene Wasser noch so viel destillirtes Wasser zu, bis ihre Concentration 2 Procente beträgt. Die nöthige Wassermenge berechnet sich nach der Proportion: 2 Procent Blausäure fordern 98 Gewichtstheile Wasser, wie die erhaltene Gewichtsmenge (p) Blausäure *x* Wasser $2 : 98 = p : x$.

Ich habe nach dieser Methode wiederholt wasserfreie Blau- Erläuterungen
säure bereitet und kann das Verfahren seiner Einfachheit wegen besonders Jenen empfehlen, die in analytischen Arbeiten wenig Uebung haben, daher ihren Blausäurebestimmungen wenig Vertrauen schenken. Man empfiehlt die U förmige Röhre von Beginn der Destillation an mit warmem Wasser zu umgeben, ich kann diesem Vorschlage nicht das Wort reden. Bei rascher und auch bei mässiger Destillation entweichen in diesem Falle die blausauren Dämpfe selbst bei der besten Eiskühlung, besonders zu Anfang der Operation, wo noch mehr Luft im Apparate ist, auch das Trocknen der Blausäure findet bei einem solchen Vorgange nicht vollkommen statt.

Damit beim Wechseln des Kühlwassers mit warmem Wasser die Uförmige Röhre nicht beschädigt werde, stelle man sie so hoch, dass unter ihr ein Gefäss von mindestens der halben Höhe der Röhre leicht angebracht werden kann.

Statt den Tubus der Retorte mit einem Pfropf zu verschliessen, kann man, um das Zurücksaugen sicherer zu hindern, eine Sförmige Röhre, die etwas Schwefelsäure enthält, luftdicht einpassen.

Sorgfältig verhüte man beim Abkühlen des Retortenhalses das Abfliessen von Wassertropfen auf den Bauch der Retorte. Die Abkühlung des Halses geschieht um den gebildeten Wasserdampf grösstentheils wieder zu verdichten. Man kann auch zwischen der Retorte und der Uförmigen Röhre einen Kolben einschalten, der am Boden Chlorcalcium oder rohes Cyankalium enthält, bei entsprechender Grösse der Uförmigen Röhre und starker Abkühlung derselben während der Destillation, ist indess dieses Gefäss entbehrlich.

Gewöhnlich sammelt man in der Vorlage die wasserfreie Blausäure und da es wegen ihrer grossen Flüchtigkeit nicht räthlich ist die Menge des Destillates zu wägen, so hat man es vorgezogen die Menge zu messen, wesshalb eine graduirte Röhre als Vorlage genommen werden soll. Bei der obigen Einrichtung fällt indess diese Bedenklichkeit weg, und da man jedenfalls genauer wiegt als misst, so dürfte das beschriebene Verfahren vorzuziehen sein. Die einzelnen Wägungen müssen jedoch mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden. Um jeden erheblichen Fehler zu vermeiden, wiegt man daher den in die Blausäure tauchenden Schenkel der Verbindungsröhre mit; denn wollte man nach beendeter Destillation denselben herausziehen, so würde wegen der an ihm haftenden Flüssigkeit ein nicht unerheblicher Gewichtsverlust verursacht und dadurch es unmöglich sein, die Menge der abdestillirten wasserfreien Blausäure durch Wägung bestimmen zu können. Wiegt man aber den Schenkel sowohl vor als nach beendeter Operation mit, so ist diese Fehlerquelle vermieden und man hat nur zu sorgen, dass bei der nachfolgenden Verdünnung mit Wasser der Schenkel der Röhre abgespült werde, was am leichtesten dadurch erfolgt, dass man denselben gar nicht ganz aus der Flasche zieht, sondern die nöthige Wassermenge an ihm abfliessen lässt, ihn hierauf in die Flasche wieder mit dem Pfropfe eindrückt, den Inhalt gut schüttelt, um eine gleichförmige Mischung zu erhalten, und erst dann die Verbindungsröhre entfernt. Bei einem solchen Verfahren hat der Darsteller von den Dämpfen der Blausäure gar nichts zu leiden.

Beim Verdünnen der Blausäure mit Wasser setze man dieses zu jener und nicht umgekehrt, weil man beim Umgiessen der Säure durch Verdunstung beträchtlichen Verlust erleiten würde. Man thut daher gut, als Vorlage ein Gefäss zu nehmen, in welchem das Verdünnen des Präparates vorgenommen werden kann. Erst die verdünnte Säure bringe man in die kleinen Gefässe, in welchen sie nach der Vorschrift der Pharmacopöe aufbewahrt werden soll. Das zur Verdünnung bestimmte Wasser muss sehr gut abgekühlt sein.

Eigenschaften *a.* der wasserfreien Blausäure.

Die wasserfreie Blausäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 0·7058 sp. Gew., eigenthümlich betäubenden Geruch mit Wasser verdünnt schmeckt sie nach bitteren Mandeln, sie ist sehr leicht entzündlich und brennt mit bläulich rother Flamme; schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet sie und bindet dabei so viel Wärme, dass ein Theil derselben krystallinisch erstarrt. Ihr Siedepunkt liegt bei 26·5°. Mit Wasser mischt sich die Blausäure in jedem Verhältnisse, ausserdem auch mit Weingeist, Aether, mit flüchtigen Oelen u. s. w. Die wasserfreie Blausäure zersetzt sich selbst bei der sorgfältigsten Aufbewahrung geschützt vor Luft und Licht sehr bald, oft schon nach wenigen Stunden. Die Flüssigkeit färbt sich braun, verdickt sich, setzt eine braune feste Substanz ab und wird Ammoniakhältig. Alkalien beschleunigen diese Zersetzung. Mässig concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure verwandeln die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak $C_2NH + 3\,HO = NH_3 + C_2HO_3$. Chlor bewirkt eine rasche Zersetzung der Blausäure, es bildet sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak, indem gleichzeitig Wasser zersetzt und dessen Bestandtheile von den Elementen der Blausäure gebunden werden.

b. der wasserhältigen.

Die wässerige Blausäure zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der trockenen Säure; sie erstarrt desto leichter je mehr Wasser sie enthält, unterliegt aber nicht so rasch der Zersetzung; sie kann oft jahrelang unverändert erhalten werden, nur muss sie vor der Einwirkung von Luft und Licht geschützt sein und eine Spur einer stärkeren Säure enthalten. Diese Beimengung ist ohnehin in fast jeder Blausäure, die durch Destillation des Blutlaugensalzes mit Schwefelsäure bereitet wurde, enthalten, man hat daher nicht nöthig, wie so häufig empfohlen wird, einen Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen. Ich habe officinelle Blausäure, der keine fremde Säure zugesetzt wurde, nach sechs- bis zehnjähriger Aufbewahrung noch vollkommen klar, wasserhell, farblos gefunden. Der Zusatz von Weingeist ist eine ganz

überflüssige Beigabe, die auf die Haltbarkeit des Präparates keinen Einfluss hat. Nur eine Blausäure, die schon nach der Darstellung ammoniakhältig befunden wurde, erfordert einen Zusatz von etwas Schwefelsäure, um sie haltbar zu machen.

Aufbewahrung. Sehr zweckmässig empfiehlt die Pharmacopöe, die Blausäure nicht wie es Sitte ist in schwarzen, sondern in weissen Gläsern aufzubewahren und diese blos in dunkles Papier einzuwickeln; denn nur auf diese Weise ist es möglich die allfälligen Veränderungen, welche die Blausäure erleidet, wahrzunehmen, was bei schwarzen oder mit Papier überklebten Gläsern nicht möglich ist.

Reagentien. Wegen der besonderen Wichtigkeit dieses Präparates hat die Pharmacopöe bei Angabe der Eigenschaften ein ebenso sicheres als empfindliches Mittel angegeben, wodurch die Blausäure erkannt und sonach in einer Flüssigkeit ihre Gegenwart nachgewiesen werden kann. Gibt man zur Blausäure Kalilauge und eine Eisenoxyduloxydlösung, so bilden sich Cyanverbindungen des Eisens sowohl als des Alkali unter gleichzeitiger Abscheidung von Eisenoxyduloxyd, indem das Alkali die Säure der Eisenlösung aufnahm, fügt man zum Gemisch Salzsäure, so löst sich in letzterer das überschüssige Eisenoxyduloxyd auf und es erscheint ein schön blauer Niederschlag (Berlinerblau). Damit diese Reaction rein auftrete, müssen die einzelnen Reagentien in der Ordnung wie sie in der Vorschrift aufgeführt sind in Anwendung kommen.

Als weitere Erkennungsmittel der Blausäure können noch angeführt werden das salpetersaure Silberoxyd, welches einen weissen käsigen dem Chlorsilber täuschend ähnlichen, aber in concentrirter heisser Salpetersäure löslichen Niederschlag erzeugt, der getrocknet und darauf in einem engen Röhrchen geglüht, ein mit purpurrother Farbe brennbares Gas entwickelt und regulinisches Silber zurücklässt.

2. Schwefelammonium gibt mit Blausäure versetzt nach vorsichtigem Verdunsten und Wiederauflösen mit neutraler Eisenchloridlösung eine intensiv blutrothe Färbung.

Prüfung auf die Reinheit. Als Kriterien für die Güte und Reinheit des Präparates können folgende Merkmale gelten. Die Säure muss farblos, wasserhell, von kaum merkbar saurer Reaction und ohne Rückstand flüchtig sein; sie darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden (also nicht *a.* Metalle. metallhältig sein), aber auch nicht *b.* Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff enthalten, somit nach Zusatz einer Bleilösung keine braune Färbung oder Fällung bewirken. Chlorbaryum darf keinen bedeutenden

weissen Niederschlag in der Blausäure erzeugen (Schwefel- c. Schwefelsäure.
säure), Quecksilberoxyd beim Erwärmen keine Metallkugeln abscheiden
(Ameisensäure), endlich eine Probe der Flüssigkeit mit etwas d. Ameisensäure.
kohlensaurem Kalk vermischt und zur Trockene verdunstet nach dem
Wiederauflösen des Rückstandes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt,
keinen Niederschlag geben (Chlorwasserstoff). Die meisten e. Salzsäure
der angeführten Verunreinigungen können in dem mit Blutlaugensalz
und Schwefelsäure bereiteten Präparate nicht vorkommen, finden sie
sich, so ist es nach anderen Methoden dargestellt. Spuren von Schwe-
felsäure und Ameisensäure sind nicht zu beanständen, sie müssen der
Haltbarkeit des Präparates wegen zugegen sein.

Die Blausäure fehlt in keiner Landespharmacopöe, ihre Stärke Stärke der Blau-
weicht aber in den verschiedenen Ländern sehr ab. Die Mehr- säure nach den verschiedenen
zahl der Pharmacopöen normirt den Blausäuregehalt auf 2 Procent, Pharmacopöen.
so die preussische, hamburgische, russische, badische, die Londoner
und Dubliner, die holländische und nordamerikanische, die schwedische
Pharmacopöe bestimmt den Gehalt auf 2·6%. Auf irrthümliche Be-
rechnungen stützt sich die hannoveranische, die sächsische, die dänische
und schleswig-holsteinsche Pharmacopöe, nach ihren übereinstimmenden
Vorschriften sollen aus 1 Unze Blutlaugensalz 6 Unzen Blausäure
erzielt werden, der Gehalt entspricht bei genauer Arbeit 3 Procent, die
sächsische beschränkt demungeachtet denselben auf 1·9%, die hannove-
ranische auf 2%, die dänische und schleswig-holsteinische fordern, dass
100 Gran Säure 4 Gran Berlinerblau geben, was wieder nur 1·7%
entspricht, die Edinburger Pharmacopöe normirt die Stärke auf 3 die
bairische auf ungefähr 4, die kurhessische auf 20, die französische
auf ungefähr 7%. Bemerkenswerth sind noch einige Bereitungs-
methoden. Die französische Pharmacopöe zersetzt 3 Theile Cyan-
quecksilber mit 2 Theilen Salzsäure, und bringt das Destillat auf
das 6fache Volumen oder 8·5fache Gewicht. Nach der schwe-
dischen Pharmacopöe bereitet man eine Lösung von 11 Drachmen
Weinsäure in 9 Unzen Wasser und zersetzt mit je 1 Drachme
dieser Lösung 3½ Gran Cyankalium in einer Flasche die gut abge-
kühlt wird. Die Flüssigkeit giesst man von den Weinsteinkrystallen
ab. Die nordamerikanische und die Londoner Pharmacopöe empfehlen
das von Everitt vorgeschlagene Verfahren, dem zufolge 50 Gran
Cyansilber mit 40 Gran Salzsäure von 1·16 sp. Gew. und 317 Grane
Wasser in einem Fläschchen geschüttelt und nach geschehener Klä-
rung die klare Flüssigkeit abgegossen wird.

Giftige Wirkungen dieser Säure. Bekanntlich ist die Blausäure eines der heftigsten Gifte. Für die giftige Wirkung dieser Verbindung hat man verschiedene Erklärungsversuche aufgestellt, die Einen glauben, die Blausäure afficire die Nerven, die Andern meinen, sie alterire das Blut; so lange man hierüber nicht mehr zu sagen weiss, haben beide Ansichten gleich viel Werth. Albern ist die Behauptung, es wäre wahrscheinlich, dass die Blausäure bei der grossen Verwandtschaft des Cyans zum Eisen auch im thierischen Organismus das Blut seines Eisengehaltes berauben könne. Um solche Ansicht zu äussern, sollte man vorerst ermitteln, ob das Eisen im Blute in einer Form enthalten sei, in welcher es mit der Blausäure sich vereinigen kann, und dann nachweisen, dass die Entziehung des Eisens aus dem Blute raschen Tod zur Folge habe, endlich sich fragen, ob die geringe Menge Blausäure, die tödtliche Wirkungen äussert, hinreiche, alles Eisen dem Blute zu entziehen, und nebenbei sich erinnern, dass die Cyanverbindungen des Eisens unschädliche Substanzen sind. Millon meint, die Wirkung der Blausäure beruhe darin, dass sie die Oxydation der im Blute vorhandenen Substanzen während des Athmungsprocesses hemme, und führt zur Bekräftigung dieser Ansicht an, dass auch Zucker bei Gegenwart von Blausäure durch Jodsäure nicht oxydirt werde, aber die Oxydation des Albumins und Fibrins durch Jodsäure kann die Blausäure nicht hindern. Vorderhand bleiben uns die Ursachen der höchst giftigen Wirkung der Blausäure noch räthselhaft.

Vorkommen u. Entstehung. Bisher hat man die Blausäure weder im Thier- noch im Pflanzenreiche als präexistirend nachzuweisen vermocht. Wo sie auftritt, verdankt sie ihre Entstehung der Zersetzung anderer stickstoffhältiger Verbindungen, und zwar scheint im Pflanzenreiche das Amygdalin (vergl. dieses) es zu sein, welches in Folge eines eigenen Gährungsprocesses die Blausäure liefert. Insbesondere sind es die Pflanzen aus der natürlichen Familie der Amygdaleen (Steinfrüchtler), welche vorzüglich im Samen, aber auch in der Rinde und den Blättern, einige selbst in der Wurzel Blausäure liefern, wenn sie mit Wasser macerirt der Destillation unterworfen werden. Bei den mit den Amygdaleen verwandten Pomaceen und Rosaceen entdeckt man nur selten Spuren von Blausäure. Der Vogelbeerbaum ist es insbesondere, der in seiner im Mai gegrabenen Wurzel Blausäure enthält. Die Blausäure entsteht ferner bei der Oxydation vieler stickstofffreier organischer Verbindungen mit Salpetersäure und tritt als Zersetzungsproduct des Leims und der Eiweisskörper bei Behandlung mit chromsaurem Kali

und Schwefelsäure auf. Man will abnormer Weise auch im menschlichen Harn und Schweiss Blausäure in Verbindung mit Eisen gefunden haben!?

Chemische Constitution.

Ihrer chemischen Constitution nach, kann die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachtet werden. Nitrile nennt der Chemiker Verbindungen, welche aus den Ammoniaksalzen organischer einbasischer Säuren entstehen, wenn denselben unter dem Einflusse wasserbegieriger Stoffe 4 Aequivalente Wasser entzogen werden. Die Nitrile charakterisiren sich durch die Eigenschaft, bei Gegenwart von Säuren sowohl als von Alkalien und einer entsprechenden Menge Wasser, die Bestandtheile zu regeneriren, aus welchen sie selbst gebildet wurden; dadurch erklärt sich auch die Leichtigkeit, mit der die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt werden kann, so wie der Umstand, dass die beiden Verbindungen als die constantesten Zersetzungsproducte der Blausäure auftreten. Die Formel der Blausäure ist C_2NH. Ihre Entstehung aus dem ameisensauren Ammoniak NH_4O, C_2HO_3 versinnlicht das Schema NH_4O, $C_2HO_3 - 4\,HO = C_2NH$ und ihre Rückbildung in dasselbe unter dem Einfluss von Säuren, z. B. von Salzsäure gibt die Gleichung $C_2NH + HCl + 3\,HO = NH_4Cl + C_2HO_3$.

Gewöhnlich hält man die Blausäure für die Wasserstoffverbindung des Cyans C_2N, eines organischen Radicals, welches in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Chlor hat, mit den Alkalienmetallen verbunden, die stärkste Glühhitze ohne Zersetzung verträgt, in seiner Sauerstoffverbindung aber so unbeständig ist, dass diese schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Wasser in Berührung, in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Gegenmittel.

Zur Bekämpfung der giftigen Wirkungen der Blausäure sind verschiedene Gegenmittel empfohlen worden. Obenan steht das Ammoniak von Ittner empfohlen; wie dieses die tödtlichen Wirkungen der Blausäure aufheben kann, bleibt gegenüber der Erfahrung, dass das Cyanammonium selbst höchst giftig ist, ein Räthsel, das nur in so ferne einigermaassen aufgeklärt wird, dass das Cyanammonium eine sehr unbeständige Verbindung ist und in nicht giftige Zersetzungsproducte zerfällt. Mehr Vertrauen verdienen das Chlor und die unterchlorigsauren Salze. Bei an Kaninchen angestellten Versuchen haben sich jedoch weder das Chlorwasser, noch die Bleichsalzlösungen als wirksame Antidote erprobt. Einige Male sind kalte Begiessungen als wirksam befunden worden.

† 17. Acidum nitricum concentratum purum.

Concentrirte reine Salpetersäure.

℞

Rohe Salpetersäure . . . . . *vier Pfund.*

Gebe sie in eine Glasretorte, welche

Salpetersaures Kali . . . . . *eine Unze*

enthält.

Destillire in eine gut abgekühlte Vorlage bei gelinder Wärme, bis nichts mehr übergeht.

Die zuerst abdestillirende Flüssigkeit wird so lange, als durch salpetersaure Silberlösung Spuren von Chlor entdeckt werden, beseitiget.

Die nachfolgende Flüssigkeit ist zu sammeln, bis zum spec. Gew. 1·30 mit destillirtem Wasser zu verdünnen und in einem mit einem Glaspfropfe verschlossenen Gefässe aufzubewahren.

Sie sei farblos oder nur wenig gelblich gefärbt, von saurem Geruch, ätzendem Geschmack, ohne Rückstand flüchtig.

Sie enthält in 100 Theilen 40 Theile wasserfreie Salpetersäure.

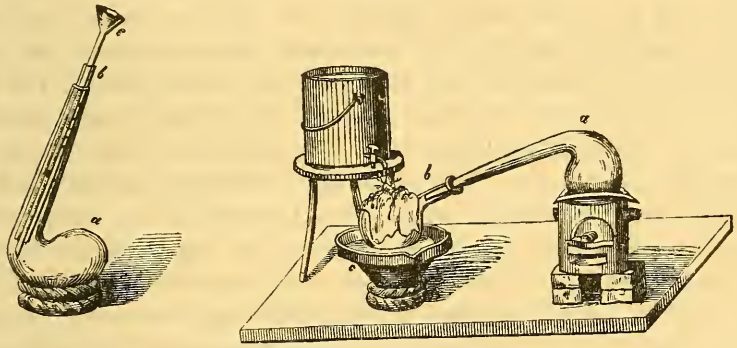
Sie darf nicht Schwefelsäure, Chlor oder Salze beigemengt enthalten.

Erläuterungen. Die Darstellung der reinen Salpetersäure aus der rohen Säure, wie sie von der Pharmacopöe gefordert wird, ist unstreitig die vortheilhafteste, welche man wählen konnte. Das Pfund concentrirte Salpetersäure wird zu 18 Kreuzer verkauft, gibt man nun auch 4 Unzen derselben verloren, so erhält man doch immer noch 12 Unzen des reinen Präparates. Um aus Kalisalpeter 12 Unzen reine Salpetersäure zu erhalten, werden 20 Unzen Salpeter und eben so viel Schwefelsäure erfordert, der Preis beider erhebt sich geringe angeschlagen auf 36 Kreuzer, mithin gerade auf das Doppelte des Kaufpreises der concentrirten Säure, abgesehen davon, dass sich auch die Kosten der Darstellung, vermöge des grösseren Verbrauches an Brennstoff und der wahrscheinlicheren Beschädigung der Gefässe höher belaufen.

Verfahren. Die Rectification der Säure wird in folgender Weise ausgeführt. Man nimmt eine geräumige und vorerst gut ausgewaschene Retorte mit langem Halse, trägt hierauf die Unze zerriebenen Salpeter und dann die rohe Säure ein. Um hierbei jede Besudlung des Retortenhalses und dadurch die Verunreinigung des Destillates zu verhüten, führt man eine weite Glasröhre in den Hals der Retorte so

weit ein, dass dieselbe mit dem einen Ende bis in den Bauch der Retorte reiche, mittelst eines aufgesetzten Trichters schüttet man zuerst das Salpeterpulver in die Retorte und dann die rohe Säure nach. Man lässt hierauf die Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse einige Zeit stehen, damit alle Säure von der Röhre abtropfen kann, fasst dann mit der einen Hand die Röhre nahe am Retortenhalse und zieht sie mit der andern so heraus, dass sie die Wand des Halses nirgends berührt. Noch sicherer schützt man den Retortenhals vor der Benetzung mit der unreinen Säure, wenn man in die weitere Glasröhre Fig. 11 *b* eine engere, lange Trichterröhre *c* so einführt, dass diese über jene vorragt. Nach beendetem Eingiessen der Säure

Fig. 11.



schiebt man die weite Röhre über die enge hinaus, und entfernt beide zusammen aus der Retorte. Den Boden der letzteren schützt man mit einem Drahtnetz und bringt sie dann auf den Rost eines Windofens, der Retortenhals mündet unmittelbar in die Vorlage, welche, mit einem feuchten Tuch umwickelt, in ein Kühlgefäss gegeben und durch zufliessendes kaltes Wasser abgekühlt wird. Jede Lutirung, so wie die Anwendung von Kork u. dgl. ist zu vermeiden; bei guter Abkühlung hat man nicht zu besorgen, dass Salpetersäure in erheblicher Menge aus dem Apparate entweiche.

Will man den Liebig'schen Kühler anwenden, so lasse man den Retortenhals ziemlich tief in die Kühlröhre treten und schütze die Letztere vor dem Drucke des Ersteren dadurch, dass man den Retortenhals nahe an seinem Ende mit einem Kautschukstreifen umwickelt, und so die luftdichte Verbindung des Kühlers mit der Retorte herstellt.

Da indess die Kühlröhre meist enger als der Retortenhals ist, und daher ein unmittelbares Ineinanderstecken nicht statt finden kann, so muss man in solchen Fällen eine Allonge, als welche jeder abgesprengte schmal zulaufende Retortenhals und im Nothfalle auch eine Flasche, deren Boden abgesprengt ist, dienen kann, als Verbindungsglied zwischen Retorte und Kühler einschalten. Die Stellen, wo Glas an Glas stösst, umwickelt man hierbei mit Kautschuk oder Asbest, so dass aber letztere nicht von der Säure benetzt werden können.

Besondere Vorsichtsregeln.

Die rohe Säure darf nicht mehr als die Hälfte des Rauminhaltes von der Retorte einnehmen, denn sonst würde bei der abwärts geneigten Stellung sehr leicht eine Verunreinigung des Destillates durch Uebers pritzen stattfinden. Die Destillation geschieht auf offenem Kohlenfeuer, und damit die Retorte nicht blos vom Boden, sondern auch von der Seite erwärmt werde, setze man einen Ring von Thon oder Eisenblech, der für den Retortenhals einen Ausschnitt hat, auf den Ofen, wodurch nicht nur der Bauch der Retorte ringsum vor der kalten Luft geschützt, sondern zugleich von der abziehenden heissen Luft des Feuerraums erwärmt wird. Die Destillation kann so rasch betrieben werden, als es die Abkühlung der Vorlage gestattet, und in dieser Hinsicht ist auch hierbei die Anwendung des Liebig'schen Kühlers von erheblichem Vortheile, denn die salpetersauren Dämpfe entwickeln bei ihrer Verdichtung eine sehr beträchtliche Menge Wärme, so dass zur guten Abkühlung der unmittelbar mit der Retorte verbundenen Vorlage reichliche Mengen von stets zufliessenden kalten Wasser erfordert werden.

Die Destillation kann bis nahe zum Trockenwerden des Retorteninhaltes fortgesetzt werden, denn wenn auch Schwefelsäure in der rohen Salpetersäure enthalten war, so wird sie doch von dem zugesetzten Salpeter gebunden und dadurch ihre Verflüchtigung gehindert.

Entfernung der Salzsäure.

Dagegen muss einer Beimengung von Salzsäure, die in der rohen Säure immer vorkommt, schon vom Beginne der Operation an, alle Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die Salpetersäure des Handels ist so concentrirt, dass schon beim gelinden Erwärmen die ihr beigemengte Salzsäure zersetzt und in die beim Königswasser (vergl. Acidum chloronitrosum, pag. 52) angegebenen Verbindungen übergeführt wird. Erwärmt man die Salpetersäure anfangs mässig und lässt man die Hitze allmälig steigern, so entweicht der grössere Theil der beigemengten Salzsäure als Chlor und Chloruntersalpetersäure noch vor Beginn der Destillation, und man darf nur die erst übergehende Säure

etwa im Betrage von $^1/_8$ bis höchstens $^1/_4$ der rohen Säure als chlorhältig entfernen. Ein Zusatz von saurem, chromsauren Kali hat sich nach meinen Erfahrungen als ein sehr empfehlenswerthes Reinigungsmittel bei der Salpetersäure erprobt, es gelang mir aus einer so stark chlorhältigen Säure, dass sie als Königswasser gelten konnte, eine wiewohl nur geringe Menge chlorfreier Salpetersäure darzustellen, setzt man daher statt Salpeter oder zugleich mit diesem eine kleine Menge des genannten chromsauren Salzes zur rohen Salpetersäure, so befördert man dadurch die Trennung des Chlors und verliert eine viel geringere Menge des Destillates.

a. durch chromsaures Kali.

Um sich Gewissheit zu verschaffen, dass bereits chlorfreie Salpetersäure abdestillire, müssen wiederholt Proben des Destillates directe auf Chlor geprüft werden. Es geschieht diess durch salpetersaure Silberlösung, welche man zu dem mit etwas Wasser verdünnten Destillate setzt; so lange auch nur eine milchweisse Trübung oder ein Opalisiren mit diesem Reagens hervorgebracht wird, ist die Salpetersäure als noch chlorhältig zu beseitigen und erst wenn eine grössere Probe, etwa eine halbe Unze des Destillates mit salpetersaurem Silberoxyd keine Veränderung erleidet, ist die Säure als rein zu betrachten und von da an in einem besonderen Gefässe zu sammeln.

Prüfung des Destillates auf Chlorgehalt.

Man pflegt zur Darstellung der reinen Salpetersäure gewöhnlich die rohe Säure mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschusse zu versetzen und dann entweder die Flüssigkeit wie sie ist, oder vom abgeschiedenen Chlorsilber getrennt, der Destillation zu unterwerfen. Ersteres Verfahren ist absolut verwerflich, wie bereits Mohr nachgewiesen hat, und nach meinen eigenen Erfahrungen erscheint Wittsteins Gegenbehauptung Pharmac. Centralblatt. 1848, S. 734, nur als eine sehr feine Distinction, die in der Wirklichkeit verloren geht. Concentrirte Salpetersäure greift beim anhaltenden Kochen das Chlorsilber an und macht daraus, wenn auch nur geringe Mengen von Chlor frei. Uebrigens ist, wie schon Wiggers in seinem Jahresberichte über die Fortschritte in der Pharmacie aufmerksam machte, in der Salpetersäure nicht Salzsäure, sondern theils freies, theils an Stickoxyd gebundenes Chlor enthalten, daher die Ausfällung des Chlors mittelst salpetersaurem Silberoxyd nicht vollständig; Wiggers erkennt auch hierin den Grund, warum die Rectification über salpetersaures Silberoxyd keine chlorfreie Salpetersäure gebe.

b. durch salpetersaures Silberoxyd.

Das zweite von Wackenroder empfohlene Verfahren, dem zufolge

ein Zweithalerstück von der in den Zollvereinsstaaten eingeführten Münze, in einer dazu erforderlichen Quantität der rohen Säure gelöst, die Lösung zu 8 — 10 Pfund roher Säure gegeben, und die Säure, wenn sie durch Absetzung des Chlorsilbers geklärt ist, der Rectification unterworfen werden soll, ist jedenfalls ein sehr kostspieliges aber im Vergleich zum erzielten Producte des geopferten Thalers nicht werth. So rein wie durch dieses Verfahren wird die Salpetersäure auch durch die einfache Rectification erhalten, wenn die oben angeführten Cautelen eine Beobachtung finden, und wenn insbesondere eine kleine Menge des sauern chromsauren Kalis, die sich nach dem vorläufig approximativ ausgemittelten Chlorgehalte richten muss, der rohen Säure zugesetzt wird.

Da die Darstellung absolut reiner Salpetersäure als mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft betrachtet wird, hat man vielfach die Behauptung aufgestellt, dass diese Säure nur aus chlorfreiem Salpeter chemisch rein erhalten werden könnte. Ja die neueste Vorschrift der preussischen Pharmacopöe geht so weit, dass sie gereinigten Salpeter mit Schwefelsäure zersetzen, das Destillat mit salpetersaurer Silberlösung fällen und die abgestossene klare Flüssigkeit nach mehrtägigem Stehen der Rectification unterwerfen lässt! Ob wohl in allen Apotheken des preussischen Königreichs nach dieser Vorschrift bereitete Salpetersäure zu finden ist? —

Concentration der officinellen Säure.

Die österreichische Pharmacopöe fordert für die concentrirte reine Salpetersäure das sp. Gew. 1·30, dem ein Gehalt von 40% an wasserfreier Säure entspricht. Da die rohe Säure, welche zur Darstellung der reinen dient, ein sp. Gew. von 1·35 und darüber besitzt, so wird jedenfalls nach beendeter Rectification eine Verdünnung des Destillates mit Wasser nöthig. Uebrigens geht in den verschiedenen Stadien der Destillation eine Säure von verschiedener Concentration über. Der zuerst übergehende und wegen seines Chlorgehaltes für sich zu sammelnde Antheil enthält die grösste Menge Wasser, so dass dessen sp. Gew. oft kaum auf 1·20 sich erhebt. Im Verlaufe der Operation nimmt die Concentration zu, bis endlich die übergehende Säure das sp. Gew. 1·42 zeigt, und dann der Siedepunkt stationär bei 123—128° bleibt. Man kann daher bei ein und derselben Operation Salpetersäure von verschiedener Concentration, und, wenn der erst übergehende Antheil als chlorhältig beseitigt wird, stets eine stärkere erhalten als zur Destillation verwendet wurde.

Um die zur Verdünnung nöthige Wassermenge auszumitteln, ist

es vor allem zu wissen nöthig, in welchem Verhältnisse der Procentgehalt an wasserfreier Säure zum spec. Gew. stehe. Zu diesem Ende möge nachfolgende, von Ure entworfene Tabelle, als die practisch-anwendbarste hier ihre Stelle finden. Derselben ist eine zweite von Wackenroder und Schrön berechnete Tabelle beigefügt, welche den Gehalt an Wasser und an Salpetersäure in Procenten nach den Atomgewichten derselben und die entsprechenden spec. Gewichte ausdrückt.

Nach Ure enthält Salpetersäure		Darnach berechnen sich nach Wackenroder und Schrön			
vom Spec. Gewichte	Säureprocente	Atome Wasser	Procente: Wasser	Procente: Salpetersäure	Spec. Gew.
1·500	79·7	1	14·2	85·8	1·522
1·498	78·9				
1·496	78·1				
1·494	77·3				
1·491	76·5				
1·488	75·7				
1·485	74·9	2	24·9	75·1	1·486
1·482	74·1				
1·479	73·3				
1·476	72·5				
1·473	71·7				
1·470	70·9				
1·467	70·1				
1·464	69·3				
1·460	68·5				
1·457	67·7				
1·453	66·9	3	33·3	66·7	1·452
1·450	66·1				
1·446	65·3				
1·442	64·5				
1·439	63·8				
1·435	63·0				
1·431	62·2				
1·427	61·4				
1·423	60·6				
1·419	59·8	4	39·9	60·1	1·420
1·415	59·0				
1·411	58·2				
1·406	57·4				
1·402	56·6				
1·398	55·8				

Nach Ure enthält Salpetersäure		Darnach berechnen sich nach Wackenroder und Schrön			
vom Spec. Gewichte	Säureprocente	Atome Wasser	Procente Wasser	Procente Säure	Spec. Gew.
1·394	55·0				
1·388	54·2	5	45·5	54·5	1·390
1·383	53·4				
1·378	52·6				
1·373	51·8				
1·368	51·1				
1·363	50·2	6	49·9	50·1	1·361
1·358	49·4				
1·353	48·6				
1·348	47·9				
1·343	47·0				
1·338	46·2	7	53·8	46·2	1·338
1·332	45·4				
1·327	44·6				
1·322	43·8				
1·316	43·0	8	57·1	42·9	1·315
1·311	42·2				
1·306	41·4				
1·300	40·4				
1·295	39·8	9	59·9	40·1	1·297
1·289	39·0				
1·283	38·3				
1·276	37·5	10	62·4	37·6	1·277
1·270	36·7				
1·264	35·9				
1·258	35·1	11	64·6	35·4	1·260
1·252	34·3				
1·246	33·5	12	66·6	33·4	1·245
1·240	32·7				
1·234	31·9	13	68·4	31·6	1·232
1·228	31·1				
1·221	30·3	14	69·9	30·1	1·219
1·215	29·5				
1·208	28·7	15	71·4	28 6	1·207
1·202	27·9				
1·196	27·1	16	72·7	27·3	1·197
1·189	26·3	17	73·9	26·1	1·188
1·183	25·5				
1·177	24·7	18	75·0	25·0	1·179
1·171	23·9	19	75·9	24·1	1·172
1·165	23·1	20	76·9	23·1	1·165

Nach Ure enthält Salpetersäure		Darnach berechnen sich nach Wackenroder und Schrön			
vom Spec. Gewichte	Säureprocente	Atome Wasser	Procente Wasser	Procente Säure	Spec. Gew.
1·159	22·3	21	77·7	22·3	1·159
1·153	21·5	22	78 5	21·5	1·153
1·146	20·7	23	79·3	20·7	1·146
1·140	19·9	24	79·9	20·1	1·141
1·134	19·1	25	80·6	19·4	1·136
		26	81·2	18·8	1·132
1·129	18·3	27	81·8	18·2	1·128
1·123	17·5	28	82·3	17·7	1·124
		29	82·8	17·2	1·121
1·117	16·7	30	83·3	16·7	1·117
1·117	16·7	31	83·7	16·3	1·114
1·111	15·9	32	84·2	15·8	1·110
1·105	15·1	33	84·6	15·4	1·107
		34	85·0	15·0	1·104
		35	85·3	14·7	1·102
1·099	14·3	36	85·7	14·3	1·099
		37	86·0	14·0	1·097
1·093	13·5	38	86·3	13·7	1·094
		39	86·6	13·4	1·092
1·088	12·7	40	86·9	13·1	1·090
		41	87·2	13·8	1·089
		42	87·5	12·5	1·087
1·082	11·9	43	87·7	12·3	1·085
		44	88·0	12·0	1·083
		45	88·2	11·8	1·081
		46	88·4	11·6	1·079
1·076	11·2	47	88·6	11·4	1·078
		48	88·9	11·1	1·076
		49	89·1	10·9	1·074
1·071	10·4	50	89·3	10·7	1·073
		51	89·4	10·6	1·072
		52	89·6	10·4	1·071
		53	89·8	10·2	1·070
		54	90·0	10·0	1·068
1·065	9·6	55	90·1	9·9	1·067
		56	90·3	9·7	1·066
		57	90·4	9·6	1·065
		58	90·6	9·4	1·064
		59	90·7	9·3	1·063

Nach Ure enthält Salpetersäure		Darnach berechnen sich nach Wackenroder und Schrön			
vom Spec. Gewichte	Säureprocente	Atome Wasser	Procente Wasser	Procente Säure	Spec. Gew.
1·059	8·8	60	90·9	9·1	1·061
1·054	8·0				
1·048	7·2				
1·043	6·4				
1·037	5·6				
1·032	4·8				
1·027	4·0				
1·021	3·2				
1·016	2·4				
1·011	1·6				
1·005	0·8				

Berechnung der zur Verdünnung nöthigen Wassermenge:

Aus dieser Tabelle ersieht man nicht allein, wie viele Procente Säure und Wasser die Salpetersäure bei jedem spec. Gewichte enthält, sondern auch in welchem Atomenverhältnisse beide darin zu einander stehen, es wird dadurch sehr einfach, die Quantität Wasser zu bestimmen, um damit eine stärkere Säure bis zu einem geforderten Punkte zu verdünnen. Sind die spec. Gewichte der concentrirten Säure sowohl, als der verdünnten bekannt oder ermittelt, so sucht man entweder blos in der Tabelle von Ure den Procentengehalt der Säure, welcher dem spec. Gewichte entspricht, dividirt dann den Procentengehalt der concentrirten Säure durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten, und multiplicirt den erhaltenen Quotienten mit der Gewichtsmenge der zu verdünnenden Säure, das Product gibt die Gewichtsmenge der verdünnten Säure und der nach Abzug der angewandten concentrirten Säuremenge bleibende Rest die zur Verdünnung nöthige Wassermenge an. Wären z. B. 5 Pfund Säure von 1·35 spec. Gew. auf 1·30 zu verdünnen, so ist hierzu 1 Pfund Wasser erforderlich, denn der Procentgehalt einer Säure von 1·35 ist 48·6, wird derselbe durch den Procentgehalt der Säure 1·30=40·4 dividirt, so erhält man $\frac{48{\cdot}6}{40{\cdot}4} = 1{\cdot}20$, wird dieser Quotient mit 5 = der Gewichtsmenge der concentrirten Säure multiplicirt, so erhält man $1{\cdot}20 \times 5 = 6{\cdot}00$ d. i. 6 Pfund Säure von 1·30, davon 5 Pfund der

a. aus Ure's Tabelle,

verwendeten Säure abgezogen bleibt 6—5 = 1 Pfund Wasser, das zur Verdünnung benöthiget wird.

Nach der Tabelle von Wackenroder und Schrön, lässt sich die Wassermenge folgender Art ausmitteln. 5 Pfund Salpetersäure von 1·45 spec. Gew. auf Säure von 1·20 spec. Gew. gebracht, erfordern 6·6 Pfund Wasser, denn eine Säure von 1·45 spec. Gew. enthält 3 Atome Wasser, die Säure von 1·20 spec. Gew. dagegen enthält 15 Atome Wasser auf 1 Atom Salpetersäure. Es müssen daher 12 Atome Wasser zur Säure von 1·45 gebracht werden. Man setzt nun die Proportion an: das Atomgewicht der concentrirten Salpetersäure (in unserem Beispiele der Salpetersäure mit drei Atomen Wasser = $NO_5 + 3\ HO = 54 + 9 \times 3 = 81$) verhält sich zum Gewichte der noch hinzuzufügenden Wasseratome (im Beispiele 12 Atome Wasser = $12 \times 9 = 108$) wie das Gewicht der concentrirten Säure (= 5 Pfund) zu x d. h. zu dem Gewichte Wasser, welches zur Verdünnung erfordert wird, also $81 : 108 = 5 : x = \frac{540}{81} = 6{\cdot}6$. Man erhält also durch Vermischung von 5 Pfund Salpetersäure von 1·45 spec. Gew. mit 6·6 Pfund Wasser, 11·6 Pfd. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·20. Nach der Ure'schen Tabelle hätte man 66·9 (den Procentgehalt der Säure von 1·45) zu dividiren, durch 28·7 (Proc. Gehalt der Säure von 1·20) und den Quotienten $\frac{66{\cdot}9}{28{\cdot}7} = 2{\cdot}33$ mit 5 zu multipliciren $2{\cdot}33 \times 5 = 11{\cdot}65$.

b. aus Schrön's Tabelle.

Wie eine Vergleichung lehrt, sind beide Berechnungsweisen gleich einfach und geben, wie es auch nicht anders sein kann, nahe übereinstimmende Resultate. Bei der Berechnung mittelst der Schrönschen Tabelle muss das Atomgewicht der wasserfreien Salpetersäure = 54 und des Wassers = 9 bekannt sein, um für die Proportion die nöthigen Ansätze bestimmen zu können.

Nach der Schrön'schen Tabelle lassen sich auch ganz leicht die relativen Quantitäten bestimmen, in welchen zwei Salpetersäuren von ungleichem spec. Gewichte vermischt werden müssen, um eine Salpetersäure zu erhalten, deren spec. Gewicht ein verlangtes zwischen das von beiden fallendes ist. Wären z. B. Salpetersäuren von 1·42 und 1·20 spec. Gew. auf das spec. Gew. 1·297 (1·30) zu bringen, so lehrt ein Blick auf die Tabelle, dass der Säure von 1·42 spec. Gew. bei einem Procentgehalt von 60·1. 4 Atome, der Säure von

Berechnung der relativen Mengen beim Zusammenmischen von Salpeters. zu einem bestimmten spec. Gew.

1·20 bei einem Procentgehalt von 28·6 15 Atome und der Säure endlich vom spec. Gew. 1·297, 9 Atome Wasser und 40·1 Procent Salpetersäure entsprechen. Die Wasseratome der drei Säuren stehen untereinander in dem Verhältnisse von 3 : 9 : 15. Da die Säure mit 9 Atomen Wasser aus den beiden anderen dargestellt werden soll, so ergibt sich bei Vergleichung der drei Zahlen, dass jedes Atom der einen Säure gerade um so viel Atome Wasser (6) zu wenig enthält, um was das Atom der anderen Säure zu viel hat, werden daher gleiche Atomgewichte beider Säuren zusammengemischt, so resultirt eine Säure mit 9 Atomen Wasser. Das Atomgewicht der Säure 1·42 NO_5 3 HO ist 54 + 27 = 81, das der Säure 1·20 NO_5 + 15 HO ist 54 + (15 × 9) = 54 + 135 = 189. Durch Vermischen von 81 Gewichtstheilen Säure von 1·42 und 1·89 Gewichtstheil Säure von 1·20 spec. Gew. werden sonach 270 Gewichtstheile Säure vom spec. Gew. 129·7, das heisst 2 Atome Säure von der Zusammensetzung NO_5 + 9 HO erhalten. Wäre ein bestimmtes Gewicht der einen Säure etwa der Säure von 1·42 spec. Gew. gegeben, z. B. 5 Pfund, so lässt sich aus den Atomzahlen ganz einfach durch eine Proportion die Menge der anderen Säure berechnen. Als allgemeiner Ansatz für solche Berechnungen gilt die allgemeine Formel: das Atomgewicht der einen Säure verhält sich zum Atomgewichte der zweiten wie das gegebene Gewicht von jener zu x, d. h. zur nöthigen Gewichtsmenge dieser, also in unserem Beispiele: $81 : 189 = 5 : x = \frac{945}{84} = 11{\cdot}66$.

Es bedürfen also 5 Pfund Säure von 1·42 spec. Gew. um auf eine Säure von 1·297 gebracht zu werden, 11·66 Pfund Salpetersäure von 1·20 spec. Gew.

Eigenschaften. Die concentrirte Salpetersäure ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem saurem Geruch und höchst saurem Geschmack, dem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzt, färbt sie sich gelb, indem sie in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, diese Zersetzung geht um so rascher vor sich, je concentrirter die Säure ist. Ueberhaupt zeigt dieselbe je nach ihrem Wassergehalte ein verschiedenes Verhalten.

der wasserfreien Salpetersäure. Im völlig wasserfreien Zustande ist die Salpetersäure erst seit 1849 bekannt, wo sie Deville aus dem salpetersauren Silberoxyde mittelst völlig trockenen Chlorgase in Form rhombischer Säulen abschied, die bei 30° schmelzen und bei 50° (bereits unter theilweiser

Zersetzung sieden. Mit Wasser in Verbindung, bildet die Salpetersäure mehrere Hydrate. Ein Atom Salpetersäure in Verbindung mit ein Atom Wasser, bildet das sogenannte erste Salpetersäurehydrat, dessen spec. Gew. zu 1·52—1·54 angegeben wird. Dieses Hydrat zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und entwickelt weisse Nebel. Es zerfällt bei geringer Temperaturerhöhung, und lässt sich daher auch nicht leicht ohne Zersetzung destilliren, wird ihm das Wasser entzogen, so zerfällt es ebenso wie durch die Hitze in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Es hat keinen constanten Siedepunkt. Die Salpetersäure scheint mehrere Hydrate zu bilden, so nimmt man an, dass die Säure von 1·42 spec. Gew. mit dem constanten Siedepunkte bei 123—125° $NO_5 + 4$ HO sei; die Säure von 1·48 spec. Gew. repräsentirt das Hydrat $NO_5 + 2$ HO. Nur das erste Salpetersäurehydrat NO_5 HO lässt sich mittelst Destillation der concentrirten Säure über Schwefelsäure darstellen. Die übrigen können nur durch Mischung des ersten Hydrats mit den erforderlichen Wassermengen bereitet werden. der Salpetersäurehydrate.

Die Salpetersäure wirkt höchst ätzend und oxydirend auf organische Stoffe. Die stickstoffhältigen Substanzen des Thierreichs, Eiweisskörper, Haut, Nägel, Wolle u. dergl. werden durch die Salpetersäure dauerhaft gelb gefärbt. Ueberhaupt bildet sie mit vielen organischen Substanzen die sogenannten Nitroverbindungen, d. h. sie gibt 1 Atom Sauerstoff an den Wasserstoff der organischen Körper ab und bildet solcher Art Wasser, dagegen ersetzt die Untersalpetersäure den ausgetretenen Wasserstoff in der Verbindung. Diese Verbindungen sind meist gelb gefärbt und verpuffen in höherer Temperatur. Mit Ausnahme von Gold und Platin werden alle Metalle von der Salpetersäure oxydirt und das Zinnoxyd und Antimonoxyd ausgenommen zugleich auch aufgelöst. Nicht immer wirkt aber die concentrirtere Säure am stärksten, so werden Zinn und Eisen von verdünnterer Säure leichter angegriffen, und Metalle, deren salpetersaure Verbindungen nur in Wasser, nicht aber in concentrirter Salpetersäure leicht löslich sind, wie z. B. Silber, Blei, Kupfer bleiben, nachdem sie sich mit einer Schichte des entstandenen, salpetersauren Salzes überdeckt haben, in der Säure unangegriffen. Einwirkung auf org. Substanzen, auf Metalle.

Das constantere Zersetzungsproduct, welches aus der Salpetersäure während der Oxydation anorganischer Körper erhalten wird, ist Stickoxydgas NO_2, bei organischen Körpern entsteht meist Untersalpetersäure NO_4, seltener salpetrige Säure oder Stickoxyd. Zersetzungsweisen der Salpetersäure.

Häufig wird bei diesen Oxydationen ein kleiner Theil der Salpetersäure völlig in seine Bestandtheile zerlegt, und wenn die Oxydation ein Metall traf, das zugleich Wasser zersetzt, z. B. Zink, Eisen, Zinn, Cadmium, so entsteht auch Ammoniak.

Die Gegenwart der Salpetersäure erkennt man in Gemengen am sichersten durch folgende Reactionen:

Reagentien. 1. Man vermischt eine Auflösung der Substanz, oder wenn sie eine Flüssigkeit ist, eine Probe der Letzteren mit ungefähr dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und gibt darauf eine sehr

Eisenvitriol und Schwefelsäure. concentrirte Lösung, oder besser einen Krystall von Eisenvitriol hinzu. Bei geringer Menge von Salpetersäure entsteht eine kastanienbraune Färbung, bei grösseren Mengen wird die Flüssigkeit tief braunschwarz, den Eisenvitriolkrystall treffen dieselben Farbenerscheinungen, beim Erhitzen aber schwindet nach und nach die braune Färbung und es entwickeln sich rothgelbe Dämpfe von salpetriger Säure. Dadurch kann man diese von der Salpetersäure verursachten Farbenerscheinungen von jenen unterscheiden, welche concentrirte Schwefelsäure durch Verkohlung allfällig vorhandener organischer Stoffe veranlasst.

Indigolösung. 2. Viel weniger empfindlich ist Indigolösung, welche bei Gegenwart von Salpetersäure beim Kochen der Mischung die blaue Farbe in hellbraun oder gelb umändert. Indess bewirkt Chlor und Bleichkalklösung dieselbe Umwandlung; sie ist daher nicht charakteristisch.

3. Salpetersaure Salze verpuffen auf glühenden Kohlen, gleiches geschieht aber auch bei chlorsauren und jodsauren Salzen, bei einer genauen Untersuchung muss daher immer noch die sub. 1 angeführte, einzig charakteristische Reaction in Anwendung kommen.

Kriterien der Reinheit. Die Reinheit der Salpetersäure wird an folgenden Kriterien erkannt.

Salze. 1. Eine Probe derselben muss ohne Rückstand verdampfen, bleibt ein Rückstand, so enthält sie Salze.

Schwefelsäure. 2. Sie darf, nachdem sie mit Wasser stark verdünnt wurde, mit Barytlösungen keinen Niederschlag erzeugen, sie enthielte sonst Schwefelsäure.

3. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd darf keine milchweisse Trübung und noch weniger einen flockig-käsigen Nie-

derschlag hervorbringen, selbst wenn man etwa eine Unze der Säure auf diese Weise geprüft hat, die entstehende Trübung oder Fällung deutet auf Chlor und Jod; um letzteres speciell nachzuweisen, Chlor und Jod. versetze man eine mit Wasser verdünnte Probe der Salpetersäure mit etwas Stärkekleister, es entsteht sogleich oder wenigstens dann eine blaue Färbung, wenn man durch Einstellen eines Eisendrahtes Untersalpetersäure in die Probe-Flüssigkeit gebracht hat. Denn ist das Jod als Jodsäure in der Salpetersäure enthalten, so muss dieselbe vorerst zersetzt werden, um mit dem Stärkekleister die blaue Färbung erzeugen zu können. Diese Zersetzung bewirken die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes, insbesondere die salpetrige und Untersalpetersäure, welche beim Einstellen eines Eisendrahtes, überhaupt eines Metalls in die Salpetersäure gebildet werden.

4. Eine Verunreinigung der Salpetersäure mit Untersalpetersäure ist fast nicht zu vermeiden, wenn das Präparat längere Zeit am Sonnenlichte gestanden hat. Bei der Destillation einer concentrirteren Salpetersäure wird immer ein, wenn auch kleiner Theil zu Sauerstoff und Untersalpetersäure verwandelt, das Destillat ist daher meist Untersalpetersäurehältig. Eine grössere Beimengung dieser Säure ertheilt dem Präparate eine gelbe Färbung. In den meisten Fällen hat diese Verunreinigung nichts zu bedeuten, wollte man dieselbe nachweisen, so eignet sich hierzu vorzüglich eine Jodkaliumlösung, die man in eine Probe der zu prüfenden Salpetersäure gibt, nachdem man letztere zuvor mit etwas Stärkekleister vermischt hat. Untersalpetersäure.

Die concentrirte Salpetersäure kann ihrer ätzenden Wirkungen wegen als inneres Arzneimittel nicht dienen, dagegen benützt man dasselbe äusserlich, besonders bei Hautkrankheiten, und als Desinfectionsmittel zu Räucherungen in Krankenzimmern. In letzterer Beziehung wäre dieser Säure eine häufigere Anwendung, statt der bisher allgemein üblichen Chlorräucherungen zu wünschen, sie greift die in der Luft enthaltenen organischen Substanzen eben so sicher an, wie das Chlor und belästiget in viel geringerem Grade die Respirationsorgane als das Chlor. Zu solchen Räucherungen verwendet man indess nicht die freie Säure, sondern den Salpeter, der mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure vermischt und gelinde erwärmt, oder blos an einen warmen Ort hingestellt wird. Anwendung der Salpetersäure.

Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure auf acidimetrischem Wege verfährt man nach der bereits erörterten Methode. Als Normallösung benützt man gleichfalls das entwässerte reine kohlen- Volumetrische Bestimmung der Salpetersäure

saure Natron, von der zu prüfenden Salpetersäure wiegt man, wenn der Gehalt an wasserfreier Säure ermittelt werden soll, 5, 4 Grammen; wenn dagegen die Procente an Säurehydrat gefunden werden sollen, 6·3 Grammen ab; die verbrauchten Cubikcentimeter entsprechen direct den Procenten. Bei sehr verdünnter Säure müsste die zehnfache Menge, also 54 Grammen (oder 63 Grammen) abgewogen werden, die verbrauchten Cubikcentimeter der alkalischen Normallösung würden dann als Zehntelprocente genommen.

---

† 17. Acidum nitricum crudum.

Rohe Salpetersäure.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken sei vom specifischen Gewichte 1·35.

Fabriksmässige Erzeugung: Die Salpetersäure des Handels wird in den Fabriken entweder aus salpetersaurem Kali oder aus salpetersaurem Natron durch Destillation mit Schwefelsäure dargestellt. Als Destillirgefässe benützt man entweder Glasretorten oder gusseiserne Cylinder, die an beiden Seiten offen sind und durch gut anpassende eiserne Scheiben verschlossen werden, die Fugen verschmiert man mit Thon. Die vordere Scheibe enthält einen Ansatz, in welchen ein Rohr zum Ableiten der salpetersauren Dämpfe eingefügt wird. Die hintere Scheibe enthält eine Oeffnung, durch welche mittelst eines gebogenen Trichters von Blei die Schwefelsäure eingegossen wird. Man verschliesst sie während der Destillation mit einem Stöpsel aus gebranntem Thon. Als Vorlage dienen grosse dreihalsige Flaschen aus Steinzeug, die zur Abkühlung in Wasser gestellt sind. Bei Anwendung von Retorten werden geräumige Glasballons als Vorlagen benützt. Die aus gusseisernen Destillirapparaten dargestellte Salpetersäure ist meist unreiner und enthält mehr Untersalpetersäure, als die in Glasretorten erzeugte Säure.

Bezüglich der Wahl der zur Salpetersäurebereitung geeigneten Salze empfiehlt sich der Natronsalpeter aus öconomischen Rücksichten als um vieles vortheilhafter als der Kalisalpeter, der Preis des erstern beträgt meist nur $^2/_5$ von dem des letztern, er liefert überdiess eine grössere Ausbeute an Säure, so dass 5 Theile desselben 6 Theilen

Kalisalpeter aequivalent sind, endlich wird bei dessen Zerlegung auch an Schwefelsäure erspart.

Um aus dem Kalisalpeter die Salpetersäure vollständig und zwar unzersetzt abzuscheiden, werden auf 1 Aeq. desselben (= 101·2 Gwthl.), 2 Aequivalente Schwefelsäure (= 98 Gwthl.), also ungefähr gleiche Gewichtsmengen erfordert. Die Zersetzung findet bei diesem Verhältnisse der Bestandtheile derart statt, dass saures schwefelsaures Kali als Retortenrückstand bleibt, während die Salpetersäure unter Aufnahme des Hydratwassers der Schwefelsäure abdestillirt, $KO, NO_5 + 2\ SO_3HO = (KO, SO_3 + SO_3\ HO) + NO_5HO$. Würde blos ein Aequivalent Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters verwendet, also 49 Gewichtstheile, so bliebe die Hälfte des Salpeters so lange unzersetzt, bis die Temperatur nahe zur Glühhitze gestiegen ist, denn auch bei diesem Verhältnisse der Materialien bildet die Schwefelsäure zunächst saures schwefelsaures Kali, da es aber zur Umwandlung des sämmtlichen, im Salpeter enthaltenen Kali in saures schwefelsaures Kali an Schwefelsäure fehlt, so bleibt ein Theil des Salpeters unzersetzt. Auf diesen unzersetzt gebliebenen Antheil wirkt in der höheren Temperatur das saure schwefelsaure Kali derart zerlegend, dass dessen zweites Atom Schwefelsäure sich abscheidet und dagegen an das Kali des Salpeters tritt, so dass nunmehr in der Retorte nur neutrales schwefelsaures Kali enthalten ist.

aus Kalisalpeter mit 2 Aequival. Schwefelsäure,

mit 1 Aequival. Schwefelsäure,

Die hierbei frei gewordene Salpetersäure kann aber bei dieser höheren Temperatur nicht mehr bestehen, sie zerfällt in Sauerstoff und Untersalpetersäure, letztere mengt sich der zuerst abdestillirten Salpetersäure bei und stellt mit derselben die sogenannte rothe rauchende Salpetersäure dar, welche noch in der früheren Pharmacopöe unter den Namen Acidum nitricum fumans — Acidum nitrico-nitrosum concentratum officinell war. Da aber die Gewinnung dieser Säure weniger in der Absicht des Erzeugers liegt, so bleibt nichts übrig als die vollständige Zersetzung des Salpeters statt durch höhere Temperatur, durch eine doppelt so grosse Menge Schwefelsäure zu bewirken, wodann sie bei einem Wärmegrad erfolgt, der noch nicht zersetzend auf die abgeschiedene Salpetersäure wirkt.

Bei Anwendung des salpetersauren Natrons gestalten sich die Verhältnisse anders. Wird dasselbe mit Schwefelsäure vermischt, so bildet sich zwar jedesmal auch saures schwefelsaures Natron, in dem eine der angewendeten Schwefelsäure aequivalente Menge salpetersauren Natrons zersetzt wird. Das saure schwefelsaure Natron gibt aber

aus Natronsalpeter.

schon bei geringerem Hitzgrade seine überschüssige Schwefelsäure an das Natron des noch unzersetzten salpetersauren Salzes ab, und es wird deshalb nur eine geringe Menge Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt. Man reicht daher beim Natronsalpeter mit einem Aequivalent Schwefelsäure, somit bei 85·2 oder in runder Zahl bei 5 Gewichtstheilen Natronsalpeter mit 49, respective 3 Gewichtstheilen Schwefelsäure aus.

Der Natronsalpeter kommt jedoch im Handel viel unreiner als der Kalisalpeter vor, er enthält stets eine beträchtliche Menge Chlorverbindungen, insbesondere Kochsalz, Spuren von Jodnatrium, organische Substanzen und häufig selbst erdige Beimengungen. Da er schwieriger krystallisirt als der Kalisalpeter, so lässt er sich auch viel schwerer reinigen. Alle diese Umstände bedingen ein unreineres Product, man ist genöthigt, den ersten Antheil der abdestillirenden Säure als stark chlorhältig zu entfernen, und beabsichtigt man die Gewinnung reiner Salpetersäure, so muss man sich mit einer viel geringeren Ausbeute begnügen, die immer noch von Untersalpetersäure gelb gefärbt sein wird, da theils die vorhandenen organischen Substanzen, theils die zur Destillation nöthige Temperatur eine partielle Zerlegung der frei gewordenen Salpetersäure veranlassen. Ueberdiess tritt während der Destillation noch der Uebelstand auf, dass die Salzmasse stark schäumt, daher eine sehr vorsichtig geregelte Wärme und sehr geräumige Destillationsgefässe erfordert. Uebrigens lässt sich dieser Uebelstand einigermassen dadurch beseitigen, dass man dem Destillationsgemische etwas Wasser zusetzt. Man erhält zwar in solchem Falle nicht Salpetersäurehydrat, indess wird dieses zur technischen Verwendung nicht gefordert, und meist nur eine Säure mit dem spec. Gew. 1·38—1·42 als doppelt Scheidewasser in den Handel gesetzt. Eine Säure von dieser Concentration gestattet aber bei ihrer Darstellung nach den oben gegebenen Verhältnissen von 5 Gewichtstheilen Natronsalpeter auf 3 Gewichtstheilen Schwefelsäure noch immer einen Zusatz von $1\frac{1}{2}$—2 Gewichtstheile Wasser. Durch diese Verflüssigung des Gemisches wird die Destillation wesentlich befördert.

Ausbeute. Die Ausbeute an Salpetersäurehydrat richtet sich, wie nach dem oben Erörterten von selbst verständlich ist, nach der Beschaffenheit des zur Bereitung verwendeten salpetersauren Salzes. 100 Theile Kalisalpeter sollten, wenn derselbe vollkommen rein war und vollständig zersetzt wurde, 62·2 Gewichtstheile Salpetersäurehydrat liefern;

gewöhnlich erhält man etwas mehr, theils weil die Schwefelsäure in der Regel nicht das reine Hydrat ist, sondern etwas mehr Wasser enthält, theils weil bei gesteigerter Hitze das saure schwefelsaure Kali etwas Wasser abgibt, endlich weil der verwendete Salpeter nie völlig trocken ist, sondern hygroscopisches Wasser enthält.

100 Gewichtstheile Natronsalpeter sollten nach der stöchiometrischen Berechnung 73·94 Gewichtstheile Salpetersäurehydrat liefern. Man erhält in der Regel diese Ausbeute nicht, weil man immer den zuerst übergehenden Antheil als stark chlorhältig entfernen muss und einen kleinen Theil Salpetersäure noch überdiess in Folge der Zersetzung in Sauerstoff und Untersalpetersäure verliert.

Darstellung im Kleinen.

Bei Darstellung kleinerer Mengen Salpetersäure aus salpetersauren Salzen gelten bezüglich der Menge und Verhältnisse der Bestandtheile die früher angegebenen Regeln. Natronsalpeter ist zur Darstellung im Kleinen weniger empfehlenswerth, er liefert ein zu unreines Präparat, bei dem, wenn man es reiner haben will, ein grosser Theil eingebüsst wird. Der Kalisalpeter braucht nicht chemisch rein zu sein, wenn man auch die Absicht hat, reine Salpetersäure zu gewinnen, geringere Beimengungen von Chlormetallen beeinträchtigen nicht die Reinheit des Präparates, wie ich mich wiederholt durch Versuche überzeugt habe. Das Verfahren hierbei ist folgendes: man trägt zunächst den grob zerstossenen Salpeter in eine untubulirte Retorte ein, und zwar, um den Hals derselben nicht zu verunreinigen, mittelst einer bis in den Bauch reichenden etwas weiteren und völlig trockenen Glasröhre, giesst hierauf mittelst des Fig. 11 pag. 101 abgebildeten Trichters die Schwefelsäure hinzu und überlässt das Gemisch etwa 12 Stunden sich selbst. Ist das Gefäss von grösseren Dimensionen, so wird aus dem Sandbade, sonst (bei Retorten bis 5 Mass Rauminhalt) auf freiem Feuer destillirt. Den Hals der Retorte verbindet man aber ohne Anwendung von Kork oder Kitt, mittelst eines Vorstosses mit dem Liebigschen Kühler, oder man lässt ihn geradezu in den Bauch eines geräumigeren Kolbens reichen, der durch fliessendes Wasser stets abgekühlt wird. Man erwärmt hierauf langsam die Retorte, es entweicht anfänglich Salzsäure und Chlorgas, welches sich übrigens schon während der längeren Digestion bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte. Die zuerst übergehende Säure prüft man von Zeit zu Zeit mittelst salpetersaurem Silberoxyd auf einen Chlorgehalt. Zeigt sich das Destillat Chlorfrei, so wechselt man die Vorlage und fördert die Destillation, welche bei einer Temperatur von ungefähr 130°

am besten von statten geht. Das Ende der Destillation gibt sich gewöhnlich durch das Erscheinen von rothen Dämpfen in der Retorte zu erkennen. Sie entstehen in Folge der gesteigerten Temperatur, bei welcher die letzten Reste der Salpetersäure zerlegt werden.

Die käufliche Salpetersäure, von der es im Handel zwei Sorten, das einfache und das doppelte Scheidewasser gibt (jenes enthält $^2/_3$, dieses $^2/_5$ Gewichtstheile Wasser), ist immer mehr oder weniger verunreiniget, sie enthält Chlor, Schwefelsäure, Untersalpetersäure, Jod, Salze, und zwar insbesondere Kali-, Natron- und Eisenoxydsalze. Häufig verfälscht man absichtlich das spec. Gew. dieser Säure, indem man derselben Glaubersalz oder schwefelsaures Kali zusetzt.

---

† 18. Acidum nitricum dilutum purum.

Reine verdünnte Salpetersäure.

***Aqua fortis* (Scheidewasser).**

℞

Reine concentrirte Salpetersäure
Destillirtes Wasser . . *von jedem ein Pfund.*

Vermische sie.

Sie sei eine farblose wasserklare Flüssigkeit vom sp. G. 1·14.

Sie enthält in 100 Theilen 20 Theile wasserfreie Säure.

Stärke nach den verschiedenen Landespharmacopöen.

Die verdünnte Salpetersäure wird als inneres Arzneimittel gebraucht. Das Präparat der neuen Pharmacopöe ist in Hinsicht des Säuregehaltes um ungefähr 4 Procent schwächer, als das der vorigen, und stimmt auch mit keinem der anderen Pharmacopöen überein.

Salpetersäure von 1·20 spec. Gew. hat die preussische, sächsische, hannoveranische, dänische und badische Pharmacopöe, die Säure von 1·19 spec. G. ist in Schleswig-Holstein und Russland, die mit 1·22 in Hamburg, 1·23 in Baiern, 1·25 in Hessen und Schweden officinell. Die edinburger und hamburger Pharmacopöe haben eine verdünnte Säure von 1·077, die londoner und amerikaner 1·08, die dubliner 1·09.

Concentrirte Salpetersäuren finden sich in der amerikanischen, hamburgischen, dubliner, edinburger, schwedischen und preussischen Pharmacopöe, mit dem spec. Gew. 1·5—1·55, die badische Pharmacopöe fordert eine Säure von 1·47, die hessische 1·46, die hamburgische 1·45, die schleswigsche und dänische 1·44, die londoner und russische 1·42, die französische 1·38 (40° Baumé) spec. Gew.

Nur die russische Pharmacopöe empfiehlt auch die Rectification der käuflichen Säure, alle übrigen lassen die Salpetersäure aus dem Kalisalpeter durch Zersetzung mit Schwefelsäure darstellen.

Die Salpetersäure wird meist mit anderen Arzneisubstanzen verordnet, die mehr geeignet sind, die Wirkungen der Säure zu beschränken als zu fördern. Am wenigsten sollen ätherische Oele und Weingeist mit Salpetersäure verordnet werden.

---

† 20. Acidum phosphoricum glaciale.

Glasige Phosphorsäure.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken sei durchsichtig, in Wasser vollständig löslich, von Schwefelsäure frei, und darf nur Spuren von Kalk und Magnesia enthalten.

Fabriksmässige Darstellung.

Die glasige Phosphorsäure ist als Rohmateriale zur Bereitung der reinen Phosphorsäure in die Pharmacopöe aufgenommen worden. Sie kommt als Handelsartikel vor und wird aus den weissgebrannten Säugethierknochen dargestellt. Nach Liebigs Vorschrift übergiesst man die ganzen oder grob gepulverten Knochen mit etwa der 3—4fachen Gewichtsmenge Wasser und setzt darauf nahe das gleiche Gewicht von den angewandten Säugethierknochen an concentrirter Schwefelsäure hinzu. Nach ungefähr 12—24stündiger Digestion werden neuerdings 5—6 Theile Wasser zugesetzt, dann digerirt oder kocht man abermals einige Zeit, colirt die saure Flüssigkeit, wenn die Knochen in einen gleichförmigen Brei verwandelt sind, durch Leinen und presst den Rückstand scharf aus, rührt ihn wieder mit Wasser an, presst wieder aus und wiederholt diess, bis das ablaufende Wasser geschmacklos ist. Die gesammelte Flüssigkeit wird in flachen kupfernen Kesseln zur Syrupdicke verdampft und dann tropfenweise concentrirte Schwefel-

säure zugesetzt, so lange noch Gyps dadurch abgeschieden wird, man trennt den Krystallbrei durch Coliren oder Filtriren, presst und wäscht den Rückstand aus, dampft die Flüssigkeit aufs neue unter Zusatz von Schwefelsäure ein und wiederholt dasselbe Verfahren so lange, als noch eine Ausscheidung von Gyps bewirkt wird. Der Syrup wird hierauf in Porzellan oder besser in Platinschalen so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt; hierzu ist schwache Rothglühhitze erforderlich. Man giesst sie dann auf einer reinen Steinplatte aus und lässt sie erkalten. Die Ausbeute beträgt gegen 40 Procent glasiger Phosphorsäure vom Gewichte der verwendeten Knochen.

Die calcinirten Säugethierknochen bestehen aus phosphorsaurem Kalk mit etwas kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde und Fluorcalcium, sie erleiden durch die zugesetzte Schwefelsäure eine Zersetzung, der meiste Theil des Kalks vereinigt sich mit der Schwefelsäure und bildet Gyps. Die Kohlensäure, so wie die Fluorwasserstoffsäure entweichen unter Aufbrausen, die Phosphorsäure dagegen in Verbindung mit dem kleineren Theile Kalk bleibt als saurer phosphorsaurer Kalk im Wasser gelöst. Durch Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure wird auch der letzte Antheil Kalk als Gyps gefällt. Die phosphorsaure Bittererde krystallisirt in farblosen Säulen und kann daher gleichfalls leicht durch Filtriren entfernt werden. Eine vollständige Entfernung des Kalks und noch weniger der Bittererde ist indess durch dieses Verfahren nicht möglich, es bleibt die Phosphorsäure mit beiden Basen und mit der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure verunreiniget, letztere wird beim Eindampfen verjagt, der Kalk und insbesondere die Bittererde bleiben aber in der glasigen Phosphorsäure und benehmen derselben die leichte Auflösbarkeit im Wasser und die damit zusammenhängende Eigenschaft, an der Luft zu zerfliessen. Man pflegt daher auch, anstatt den Kalk durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure zu entfernen, der syrupdicken Phosphorsäure das zwei- bis dreifache Volumen starken Weingeist zuzusetzen, durch welchen bei genügender Menge von Schwefelsäure aller Kalk als Gyps gefällt wird. Man prüft daher die Flüssigkeit durch einige Tropfen Schwefelsäure, ob noch eine Fällung erfolgt, und setzt, wenn diess der Fall ist, noch eine entsprechende Menge Schwefelsäure hinzu. Die Abscheidung der Bittererde erfolgt viel langsamer, Behufs ihrer Entfernung muss die weingeistige Flüssigkeit längere Zeit stehen gelassen werden. Die weingeistige Lösung der Phosphorsäure wird

zur Gewinnung des grösseren Theiles des zugesetzten Weingeistes destillirt, der Rückstand wird in Porzellan- oder Platinschalen unter Zusatz von etwas Salpetersäure wie oben angeführt weiter behandelt. Der Zusatz von Salpetersäure ist nöthig, weil der Weingeist mit der überschüssigen Schwefelsäure sowohl, als mit der Phosphorsäure die entsprechenden Aethersäuren bildet, die beim weiteren Eindampfen unter Abscheidung kohliger Substanzen zersetzt werden und der Phosphorsäure eine dunkle Färbung ertheilen.

aus phosphors. Bleioxyd.

Eine sehr reine Phosphorsäure soll man nach Roder (Mittheilungen des schweizerischen Apothekervereins Jahrg. II. S. 81. Pharmac. Centralblatt 1851. p. 367) durch Zersetzung von 16 Theilen gepulverter Knochen mit 14 Theilen englischer Schwefelsäure und einer angemessenen Menge Wasser, nachfolgendem Fällen der erhaltenen sauren Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, der man auf 4 Theile dieses Salzes 1 Theil Essigsäure zugesetzt hatte, erhalten, indem das wohl gewaschene phosphorsaure Bleioxyd mit der nöthigen Menge englischer Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung digerirt wird. Roder empfiehlt auf 16 Theilen trockenen phosphorsauren Bleioxyds $4\frac{1}{2}$ Thle. Schwefelsäure als das passendste Verhältniss. Dass bei diesem Verfahren bleifreie Phosphorsäure erhalten werden könne, ist kaum wahrscheinlich.

Eigenschaften.

Die glasige Phosphorsäure stellt eine wasserhelle, farblose, glasartige Masse dar, die stark sauer reagirt, organische Substanzen nicht verkohlt, an der Luft zerfliesst, in schwacher Rothgluth schmilzt und bei dieser Temperatur an der Luft dicke, weisse, nicht ätzende Dämpfe entwickelt. Spec. Gew. 2. In Wasser ist diese Phosphorsäure leicht löslich, wenn sie nicht zu sehr Kalk, Magnesia oder Thon- und Kieselerde (letztere zwei Verunreinigungen kommen bei Anwendung von Porzellan oder gar von hessischen Tiegeln vor) beigemengt enthält. Die kieselsäure- und thonerdehältige Säure hinterlässt beim Auflösen in Wasser gallertartige Flocken.

Die glasige Phosphorsäure führt den chemischen Namen Metaphosphorsäure, sie besteht aus einem Aequivalent Phosphorsäure (PO_5) in Verbindung mit einem Aequivalente Wasser, und charakterisirt sich durch die Eigenschaft, Eiweiss zu coaguliren. In wässeriger Lösung geht sie allmälig, schneller beim Erwärmen in die gewöhnliche Phosphorsäure über, welche 3 Aequivalente basisches Wasser enthält und nicht mehr die Eigenschaft besitzt, das Eiweiss zu coaguliren.

Modificationen der Metaphosphorsäure: Die Metaphosphorsäure geht in Verbindung mit Basen mehrere Modificationen ein, die man vorzüglich an den Natronverbindungen der Metaphosphorsäure genauer kennen gelernt hat. Das metaphosphorsaure Natron wird nämlich entweder als glasige Masse oder krystallisirt, oder in Wasser beinahe unlöslich erhalten, je nach den verschiedenen Wärmeverhältnissen, unter welchen es dargestellt wurde.

glasige, Das glasige metaphosphorsaure Natron zerfliesst an der Luft, schmeckt fade, reagirt sauer, ist nicht krystallisirbar und fällt die Lösungen der alkalischen Erden und Metalloxyde als weiche halbflüssige harz-, öl- oder terpentinartige Massen, die im Ueberschusse des metaphosphorsauren Natrons löslich sind.

krystallisirbare, Die krystallisirbare Modification des metaphosphorsauren Natrons schmeckt kühlend salzig, reagirt neutral und fällt weder die alkalischen Erden noch die Metalloxyde aus ihren Lösungen, nur das essigsaure Bleioxyd ausgenommen.

unlösliche. Die unlösliche Modification des metaphosphorsauren Natrons ist in Wasser kaum, in Säuren leicht löslich.

Alle drei aufgeführten Modificationen der Metaphosphorsäure coaguliren das Eiweiss, sind sie an Basen gebunden, so müssen sie zuvor durch Essigsäure frei gemacht werden. Ihre wässerigen Lösungen gehen insgesammt nach längerer Zeit oder beim Erwärmen in die gewöhnliche Phosphorsäure über. Silbersalze fällen sie weiss.

Pyrophosphorsäure. Die Verbindung der Phosphorsäure mit 2 Aequivalenten Wasser PO_5 2 HO kann im starren Zustande nicht leicht erhalten werden, sondern stellt einen zähflüssigen Syrup dar, man nennt sie Pyro- oder auch Paraphosphorsäure. Sie charakterisirt sich durch die Eigenschaften, Silbersalze weiss zu fällen, das Eiweiss nicht zu coaguliren und in verdünnten Lösungen von Bittererdesalzen nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak keinen Niederschlag hervorzubringen. Ihre wässerige Lösung lässt sich monatelang ohne Veränderung aufbewahren, beim Erwärmen aber geht sie nach einiger Zeit in die gewöhnliche Phosphorsäure über, noch rascher erfolgt diese Umwandlung, selbst in ihren Salzen, wenn man einige Tropfen Salpetersäure oder Schwefelsäure zusetzt und die Lösung erhitzt. Diese Modification der Phosphorsäure zeichnet sich auch durch die Eigenschaft aus, lösliche Doppelsalze zu bilden. Sie sättiget 2 Aequivalente fixer Base.

Die Phosphorsäure mit 3 Aequivalenten Wasser PO_5 3 HO ist diejenige, welche die allgemeinste Anwendung findet, sie heisst daher auch die gewöhnliche Phosphorsäure. Sie wird, wie der folgende Artikel zeigt, nach der Vorschrift der Pharmacopöe für den Arzneigebrauch aus der glasigen Phosphorsäure dargestellt. Gewöhnliche Phosphorsäure.

Die glasige Phosphorsäure des Handels ist nie rein, sie enthält nebst den von ihrer Bereitung stammenden Verunreinigungen Schwefelsäure, Kalk und Bittererde, nicht selten Eisen, Blei, Arsen, Kieselerde, Thonerde. Um diese Beimengungen zu entdecken, löst man eine Probe der Säure in Wasser und kocht, um aus der Metaphosphorsäure die gewöhnliche Phosphorsäure herzustellen, was besonders bei Entdeckung von Kalk und Bittererde nöthig ist, da, wie aus den Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure ersichtlich ist, die alkalischen Erden nicht unter allen Umständen aus ihren metaphosphorsauren Lösungen gefällt werden, insbesondere nicht durch Ammoniak, indem die gefällte phosphorsaure Kalk- und Bittererde im metaphosphorsauren Ammoniak sich löst. Um die Verunreinigungen nachzuweisen, versetzt man die eine Probe der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoff, eine entstehende gelbe Trübung oder Fällung deutet auf Arsen, das übrigens sicherer im Marsh'schen Apparate entdeckt wird; entsteht ein braunschwarzer Niederschlag, so hat man Grund, Blei zu vermuthen. Wird die mit Schwefelwasserstoff versetzte Lösung, aus welcher der etwa entstandene Niederschlag abfiltrirt wurde, mit Ammoniak neutralisirt und mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, so zeigt eine grüne Färbung oder ein schwarzer Niederschlag die Gegenwart von Eisen an. Um die Magnesia zu entdecken, neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak und setzt Salmiak hinzu, es fällt phosphorsaure Bittererde Ammoniak heraus. Kleesäure fällt besonders nach Abstumpfung der freien Phosphorsäure mit Ammoniak die Kalkerde. Schwefelsäure würde durch Chlorbaryum in der wässerigen Lösung der Phosphorsäure leicht entdeckt. Kiesel- und Thonerde scheiden sich aus der wässerigen Lösung als gallertartige Flocken, wenn nicht sogleich, so doch nach einiger Zeit aus. Eine so verunreinigte Säure löst sich aber auch in Wasser nur langsam und schwierig auf und erzeugt mit überschüssigem Ammoniak versetzt einen gallertartigen Niederschlag. Verunreinigungen. Arsen. Blei. Eisen. Magnesia. Kalk. Schwefelsäure. Kiesel- und Thonerde.

† 21. Acidum phosphoricum purum.

Reine Phosphorsäure.

℞

Glasige Phosphorsäure . . . . . *zwei Unzen.*

Löse sie in

Destillirtem Wasser . . . . . *zwölf Unzen.*

Sättige die Flüssigkeit mit

Schwefelwasserstoffgas

und lasse sie dann einige Tage an einem warmen Orte stehen, bis sich das Schwefelarsen vollständig abgeschieden hat.

Hierauf werde die Flüssigkeit bis zur vollständigen Verjagung des Schwefelwasserstoffgases erwärmt, filtrirt und bis zum spec. Gew. 1·13 verdünnt.

Sie sei wasserhell, farblos, geruchlos, von rein saurem Geschmack, soll die Eiweisslösung nicht fällen und mit Ammoniak neutralisirt nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag erzeugen.

Sie darf nicht mit Schwefelsäure, mit salpetriger, phosphoriger und arseniger Säure verunreiniget sein und nur Spuren von Kalk und Bittererde enthalten.

In 100 Theilen sind 15 Theile wasserfreier Säure enthalten.

Bemerkungen. Die Pharmacopöe hat für die Bereitung der Phosphorsäure ein Verfahren adoptirt, das bereits in manchem pharmaceutischen Laboratorium seiner Einfachheit wegen practisch geübt wird. Die Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor ist, man möge nach welch immer für einer Methode arbeiten, in pharmaceutischen Laboratorien mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft und demungeachtet weder die grössere Reinheit des Präparates noch weniger dessen constanter Säuregehalt verbürgt, im Gegentheile können Verunreinigungen in die Säure kommen, welche in therapeutischer Beziehung weit schwerer in die Wagschale fallen als die Spuren von Kalk und Bittererde, welche in der nach der Vorschrift der Pharmacopöe dargestellten Säure enthalten sind.

Auch in öconomischer Beziehung ergeben sich für die eigene Darstellung dieses Präparates keine Vortheile. Der Fabrikant liefert die rohe Phosphorsäure billiger als man sie im Kleinen darstellen kann, und die von der Pharmacopöe vorgeschriebene Reinigung könnte auch bei der Erzeugung des Präparates aus dem Phosphor nicht umgangen werden.

Bezüglich des Reinigungsverfahrens ist die Vorschrift so bestimmt, dass sich ohne weiteren Angaben darnach arbeiten lässt; das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die wässerige Auflösung der Phosphorsäure geschieht mittelst des bei diesem Reagens näher beschriebenen Apparates, die Zeit, wie lange das Einleiten zu geschehen habe, hängt von dem Verhalten der Phosphorsäure ab. Erscheint eine Trübung oder ein Niederschlag, so setzt man das Einleiten des Gases so lange fort, bis in einer abfiltrirten Probe der Säure keine weitere Veränderung durch Schwefelwasserstoff bewirkt wird, bleibt dagegen die phosphorsaure Lösung selbst nach mehrstündiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff unverändert, so genügt es, das wohl bedeckte oder noch besser mit einem Pfropfe leicht verschlossene Gefäss an einen mässig warmen Ort hinzustellen. In der Regel wird man immer gut thun, 24 Stunden lang einen mässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit zu leiten. Die Ausscheidung des Arsen erfolgt, wenn nur Spuren dieses Giftes vorhanden sind, sehr langsam, oft bilden sich erst nach einigen Stunden gelbliche Flocken, und zu deren völliger Abscheidung sind dann stets 2—3 Tage erforderlich. Während dieser Digestion muss man sich öfter überzeugen, ob die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff rieche, und falls dieser verschwunden wäre, müsste man neuerdings, gleichgültig ob ein Niederschlag bereits gebildet wurde oder nicht, die Flüssigkeit mit diesem Gase sättigen. Um die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die Luft zu verhüten, soll das Gefäss gut bedeckt und vor dem Zutritt der Luft verwahrt werden. Verfahren.

Während dieser Digestion und noch mehr beim nachfolgenden Kochen geht die Metaphosphorsäure in die gewöhnliche Phosphorsäure über, die vom Arzte verlangt wird. Um den Schwefelwasserstoff vollständig zu verjagen, ist ein länger anhaltendes Kochen nöthig, dieses darf erst dann unterbrochen werden, wenn ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papier, über das Gefäss gehalten, nicht mehr geschwärzt wird. Die Filtration muss durch dichtes Papier geschehen, sonst wird die Säure leicht trübe.

Die zur Verdünnung nöthige Menge Wasser lässt sich annähernd ziemlich genau angeben; 2 Unzen glasige Phosphorsäure erfordern, um 15procentige gewöhnliche Phosphorsäure zu werden, 10 Unzen Wasser. Von den zur Lösung verwendeten 12 Unzen gehen jedenfalls während der Digestion und dem nachfolgenden Kochen ein paar Unzen verloren. Um daher keine unnöthige Arbeit vornehmen zu müssen, Verdünnung mit Wasser

bestimme man das spec. Gew. der filtrirten Flüssigkeit, darnach wird man erfahren ob und welcher Wasserzusatz nöthig sei. Nach Daltons Bestimmungen enthält eine Phosphorsäure bei 1·85 spec. Gew. 50, bei 1·60 spec. Gew. 40, bei 1·39 spec. Gew. 30, bei 1·23 spec. Gew. 20 und bei 1·10 spec. Gew. 10 Procent wasserfreie Säure.

Darstellung der Säure aus dem Phosphor. *a.* mit Salpetersäure.

Nahezu in allen Pharmacopöen wird die Bereitung der Phosphorsäure dem Apotheker vorgeschrieben und zwar lassen die meisten den Phosphor mittelst Salpetersäure oxydiren. Häufig wird diese Oxydation des Phosphors auf eine sehr umständliche und für den Darsteller selbst gefahrvolle Weise ausgeführt, man gibt nämlich concentrirte Salpetersäure in einen Glaskolben, den man ins Sandbad stellt, und trägt nach und nach kleine Stückchen Phosphor in die heisse Säure ein, grössere Stückchen als 5—10 Gran wiegende dürfen bei diesem Verfahren nicht eingetragen werden, und man muss nach jedesmaligem Eintragen eines Stückchens abwarten, bis es völlig gelöst ist; bei rascherem Arbeiten würde ein Zersprengen des Kolbens durch die Masse der entwickelten salpetrigen Dämpfe erfolgen. Dabei geht viel Salpetersäure verloren und der Darsteller hat von den entweichenden Gasen viel zu leiden, abgesehen davon, dass ihm der Phosphor während des Eintragens an der Zange brennend werden kann. Aller dieser Umstände ungeachtet, hält man häufig noch dieses Verfahren für weniger gefahrvoll als das von den meisten Chemikern und vielen erfahrenen Pharmaceuten als ganz gefahrlos empfohlene, dem zufolge der sämmtliche zur Oxydation bestimmte Phosphor in eine Retorte gegeben und mit der erforderlichen Menge Salpetersäure von 1·10 bis höchstens 1·20 spec. Gew. übergossen und gelinde erwärmt werden soll. Die Retorte gibt man bei diesem Verfahren auf den Ring eines Windofens und lässt den Hals in einen Kolben treten der mit kaltem Wasser abgekühlt wird und die während des Erhitzens abdestillirende Salpetersäure aufzusammeln bestimmt ist. Das Erwärmen der Retorte muss sehr langsam erfolgen, es genügen wenige glühende Kohlen um die Oxydation einzuleiten, und die hierbei entwickelte Wärme ist genügend, dieselbe einige Zeit zu unterhalten; bis zum Sieden darf man den Retorteninhalt nie bringen, ausgenommen die Salpetersäure war sehr verdünnt. Da der Phosphor zu einer Masse zusammenschmilzt, so bietet er nur eine geringe Oberfläche der Salpetersäure dar, kocht die letztere, so geht eine ansehnliche Menge Salpetersäure in die Vorlage über, es fehlt am Oxydationsmittel und man ist genöthigt, die abdestillirte Salpetersäure wiederholt zurück-

zugiessen. Lässt man dagegen den Retorteninhalt nicht zum Sieden kommen, so destillirt auch wenig Salpetersäure ab, die Oxydation des Phosphors erfolgt gleichmässig und eher schneller als langsamer, weil bei Zutritt der Luft in die Retorte das gebildete Stickoxydgas in Untersalpetersäure verwandelt und dadurch das verbrauchte Oxydationsmittel theilweise ersetzt wird. Beim Sieden des Retorteninhaltes verhindern die gebildeten Dämpfe den Eintritt der Luft und folgeweise die Umwandlung des Stickoxydgases in Untersalpetersäure. Sowohl um den Zutritt der Luft zu begünstigen, als um die abdestillirte Säure, welche aus Salpetersäure und phosphoriger Säure besteht, bequem zurückgiessen zu können, benützt man eine tubulirte Retorte. Erst wenn der Phosphor fast sämmtlich gelöst ist, steigert man die Hitze bis zum Sieden und destillirt rasch die überschüssige Salpetersäure ab.

Cautelen.

Die Operation ist nicht mit der geringsten Gefahr verbunden, nur wenn man die Masse durch Ueberhitzen zum stürmischen Sieden bringt, kann Phosphor in die Vorlage übergerissen werden, oder an dem Retortenhals hängen bleiben und dann bei Luftzutritt Feuer fangen und ein Springen des Halses veranlassen, ein Uebelstand der bei einiger Vorsicht leicht zu vermeiden ist. Man lasse sich nicht verleiten, die Retorte in ein Sandbad zu stellen, man hat dadurch die Möglichkeit, die Erwärmung nach Bedürfniss zu reguliren, aus der Hand gegeben. Die zur völligen Oxydation des Phosphors nöthige Menge Salpetersäure von 1·20 spec. Gew. beträgt ungefähr das dreizehnfache Gewicht des angewandten Phosphors. Würde, was indess nie der Fall ist, die Salpetersäure bei der Oxydation des Phosphors völlig in Stickoxyd verwandelt, so wäre das 10·5fache Gewicht zu Folge der stöchiometrischen Berechnung erforderlich. In der Praxis ergibt sich jedoch diese Menge als ungenügend, theils weil nicht alle Salpetersäure bis zu Stickoxyd reducirt wird, theils weil etwas Salpetersäure durch Verdampfen verloren geht, endlich weil die völlige Oxydation nur bei einem Ueberschuss der Säure erfolgt.

Das Eindampfen des Retorteninhaltes nach beendeter Oxydation muss so lange fortgesetzt werden, als noch rothe Dämpfe entweichen; es kann, wie bereits angegeben, zum Theil in der Retorte geschehen. Man bemerkt hierbei, wenn die Flüssigkeit concentrirter geworden ist, ein plötzliches Aufbrausen und die stärkere Entwicklung rother Dämpfe, es bezeichnet diese Erscheinung den Moment, in welchem die phosphorige Säure, welche sich neben der Phosphorsäure in desto grösserer Menge bildet, je langsamer die Oxydation erfolgt, in die letztgenannte

Säure verwandelt wird. Dieser Umwandlung muss bei Darstellung einer Phosphorsäure, die zur arzneilichen Anwendung bestimmt ist, die grösste Sorgfalt gewidmet werden. Die phosphorige Säure wirkt nämlich in hohem Grade giftig, sie muss daher aus dem officinellen Präparate entfernt werden. Bei Anwendung genügender Mengen von Salpetersäure erfolgt die Umwandlung der phosphorigen in Phosphorsäure während des Abdampfens. Man muss daher zeitweise die verdunstende Flüssigkeit auf einen Gehalt an phosphoriger Säure prüfen. Dieses geschieht durch Zutröpfeln von Salpetersäure, welche sogleich unter Aufbrausen rothe Dämpfe entwickelt, so lange sie noch oxydirend wirken kann; erst wenn kein Aufbrausen mehr stattfindet, kann man annehmen, dass die phosphorige Säure völlig in Phosphorsäure verwandelt ist.

Eindampfung der Phosphorsäure.

Wird hierauf das Eindampfen der Flüssigkeit zur Verjagung der Salpetersäure weiter fortgesetzt, so bemerkt man abermals die Entwicklung rother Dämpfe, die vorzüglich in Folge der Zersetzung einer Verbindung der Phosphorsäure mit Untersalpetersäure auftreten. Diese Verbindung entsteht nämlich in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure die Krystalle in den Bleikammern, während der Oxydation des Phosphors, und zerfällt in der höheren Temperatur wieder in ihre Bestandtheile. Durch sie wird das Eindampfen umständlich und langweilig, denn selbst wenn die Flüssigkeit nahezu syrupdick geworden ist, treten noch immer rothe Blasen von Untersalpetersäure auf, und um ein reines salpetersäurefreies Präparat zu erhalten, darf das Eindampfen erst dann beendet werden, wenn keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Bis zu diesem Concentrationsgrade lässt sich das Eindampfen in der Retorte nicht mehr so gut und rasch als in einer Porzellanschale bewerkstelligen. Um aber ein kiesel- und thonerdefreies Präparat zu erhalten, soll die Glasur der Schale unverletzt, nicht rissig, matt oder gar an einzelnen Stellen abgesprungen sein, denn die sehr concentrirte Phosphorsäure greift bei längerer Einwirkung sowohl Glas als Porzellan an, letzteres besonders leicht an Stellen, wo die Glasur weg ist.

Entfernung des Arsens.

Sehr häufig ist der Phosphor mit Arsen verunreiniget. Da es kein Mittel gibt, letzteres unmittelbar vom Phosphor zu trennen, so wird auch die Phosphorsäure arsenhältig, wenn es der Phosphor war, aus dem dieselbe dargestellt wurde. Die Entfernung des Arsens, das theils als arsenige, theils als Arsensäure in der Phosphorsäure enthalten ist, könnte allerdings schon während des Eindampfens be-

werkstelliget werden. Ist nämlich die Oxydation des Phosphors langsam erfolgt, so hat sich viel phosphorige Säure gebildet, fehlt es in der Flüssigkeit an der nöthigen Menge Salpetersäure, um die phosphorige Säure höher zu oxydiren, so entzieht letztere den Säuren des Arsens den Sauerstoff; theils dadurch, theils indem sie selbst in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt, welch letzterer wieder desoxydirend auf die Säuren des Arsens wirkt, wird dieses regulinisch ausgeschieden, und es könnte nach dem Verdünnen der Flüssigkeit durch Filtration entfernt werden.

Indess ist dieses Reinigungsverfahren für ein Arzneipräparat nicht zu empfehlen. Es gibt keine Gewissheit, dass alles Arsen entfernt sei, es bedingt eine andere nicht minder gefährliche Verunreinigung, als die, welche beseitiget wurde. Denn um das Arsen wegzubringen, muss man die phosphorige Säure in der Flüssigkeit lassen, es erspart nicht die Arbeit, denn es wird ein erneuertes Abdampfen und Oxydiren mittelst Salpetersäure nöthig, es sichert endlich keine grössere Ausbeute, da viel Phosphor als Phosphorwasserstoff verloren geht.

Es ist daher jedenfalls besser, die eingedampfte Phosphorsäure mit Wasser zu verdünnen und dann längere Zeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe zu leiten, hierauf dieselbe vor dem Zutritt der Luft geschützt an einem lauwarmen Orte einige Tage stehen zu lassen, endlich dieselbe von dem allfällig gebildeten Niederschlag zu decanthiren, und dann in einer Schale so lange zu erwärmen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und auf das nöthige spec. Gewicht gebracht.

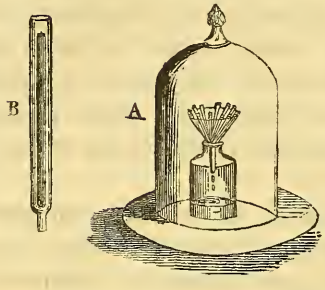
Darstellung der Phosphorsäure durch langsame Oxydation des Phosphors an der Luft.

Häufig pflegt man, um die Salpetersäure zu sparen, die Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors auf Kosten des Sauerstoffs der Luft darzustellen, und verfährt dabei auf zweierlei Art.

1. Man gibt Phosphorstangen in spitz zulaufende Glasröhren und stellt eine beliebige Anzahl derselben in einen Trichter, der entweder in einer etwas Wasser enthaltenden Flasche oder in einem Glase steckt und von einem Glassturze so bedeckt ist, dass allerdings die Luft Zutritt hat, aber der Staub abgehalten wird (Fig. 12). Der Phosphor oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur zu phosphoriger Säure, welche in Gestalt von weissen Nebeln in das untergestellte Gefäss hinabsinkt und vom Wasser aufgenommen wird, wo sie

sich weiter zu Phosphorsäure oxydirt. Nach mehreren Monaten ist der Phosphor verschwunden, die Flüssigkeit enthält phosphorige und Phosphorsäure; sie muss mittelst Salpetersäure weiter oxydirt, und dann so wie oben angegeben behandelt werden. Die Phosphorstangen dürfen nicht frei in den Trichter gestellt werden, denn die bei der Oxydation entwickelte Wärme würde bald so sehr sich steigern, dass der Phosphor Feuer fängt und zu Phosphorsäure verbrennt. Die Isolirung mittelst der Glashüllen hemmt die stärkere Erhitzung.

Fig. 12.



2. In kürzerer Zeit kommt man mit der Oxydation des Phosphors zu Ende, wenn man denselben geradezu in einem geräumigen Ballon oder in einer grossen Flasche mit weitem Halse verbrennt. Zu diesem Ende passt man in den Hals des Ballons oder der Flasche einen gut schliessenden dreimal durchbohrten Kork, und stellt in die Flasche selbst zwei kleine ineinandergesteckte Porzellantiegel, von welchen der obere zur Aufnahme des Phosphors, der untere zum Schutze der Flasche bestimmt ist, damit dieselbe nicht unmittelbar mit dem während der Verbrennung des Phosphors sehr stark erhitzten Schälchen in Berührung sei und in Folge der ungleichen Erwärmung zersprengt werde. Durch den Pfropf steckt man 3 Glasröhren, die eine ist in einen rechten Winkel gebogen und reicht mit dem einen Schenkel bis ins untere Drittheil des Ballons, an ihren kürzeren Schenkel ist ein Blasebalg angebunden. Die mittlere gerade Röhre ist wie die anderen an beiden Enden offen, aber so weit, dass kleine Phosphorstückchen ganz leicht durch sie hinabfallen können, sie reicht bis nahe zu dem Schälchen oder Tiegel, welcher zur Aufnahme des Phosphors bestimmt ist, und soll sich möglichst genau über der Mitte des Tiegels befinden, damit die eingetragenen Phosphorstückchen in die Schale und nicht neben ihr hinabfallen. Das äussere über dem Pfropf einige Zolle vorragende Ende ist mit einem Stöpsel verschliessbar. Die dritte Röhre ist eine zweischenklichte Verbindungsröhre, der kürzere Schenkel endet unmittelbar unter dem Pfropfe des Ballons, der längere Schenkel taucht in ein Gefäss, welches etwas destillirtes Wasser enthält und die Bestimmung hat, die mit der Luft

ausgetriebene Phosphorsäure aufzunehmen. Man wirft durch die mittlere Röhre ein Stückchen Phosphor, das durch Berührung mit einem heissen Glasstabe angezündet wurde, in das Schälchen, und trägt hierauf in entsprechenden Zwischenräumen neue Stückchen Phosphor ein. Sobald der Apparat mit einem dichten weissen Dampfe erfüllt wird und die Verbrennung aufhört, treibt man mittelst des Blasebalges Luft in die Flasche ein. Da die mittlere gerade Glasröhre nach dem Eintragen der Phosphorstücke sogleich mit dem Stöpsel verschlossen ist, so kann die im Ballon enthaltene sauerstoffarme Luft nur durch die zweischenklichte Röhre entweichen, und da sie gezwungen wird, durch das Wasser der Flasche zu gehen, in welche die zweischenklichte Röhre mündet, so gibt sie die sauren Dämpfe an dasselbe ab, welche im Ballon gebildet wurden. Bei dieser Oxydation bildet sich neben der wasserfreien Phosphorsäure stets auch Phosphoroxyd und phosphorige Säure, es ist daher gleichfalls eine Behandlung der erhaltenen Verbrennungsproducte mit Salpetersäure nöthig, die Menge der letzteren ist indess viel geringer, da der grösste Theil des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt ist. Ebenso muss die eingedampfte saure Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um den etwaigen Arsengehalt zu entfernen.

Eigenschaften der wasserfreien Phosphorsäure,

Die auf diese Weise erhaltene Phosphorsäure stellt eine weisse, schneeartige Masse dar, die an der Luft rasch zerfliesst, in Wasser geworfen ein Zischen verursacht, wie wenn man ein glühendes Metall in dasselbe taucht, auf die Zunge gebracht ein heftiges Brennen bewirkt, in der stärksten Glühhitze feuerbeständig ist, mit Wasser, wie bereits im vorigen Artikel angeführt, 3 Hydrate bildet, die sich bezüglich ihres Sättigungsvermögens zu Basen verschieden verhalten. Das eine Hydrat, die glasige Phosphorsäure sättiget 1 Aeq., das 2. Hydrat, die Pyrophosphorsäure, sättiget 2, und das 3. Hydrat die gewöhnliche Phosphorsäure, $PO_5\,3\,HO$, endlich bindet 3 Aeq. Base, wenn diese nach der allgemeinen Formel MO zusammengesetzt ist.

der gewöhnlichen Phosphorsäure.

Die gewöhnliche Phosphorsäure $PO_5\,3\,HO$, wie sie bei der Zersetzung ihrer Salze, z. B. der calcinirten Säugethierknochen mittelst Schwefelsäure oder bei der Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure oder beim Erwärmen der wässerigen Lösung der wasserfreien, der Meta- und der Pyrophosphorsäure erhalten wird, bildet im concentrirtesten Zustande säulenförmige Krystalle, die wasserhell, hart und spröde sind, an der Luft zerfliessen, in Wasser

und Alcohol sich sehr leicht lösen, organische Substanzen nicht verkohlen und auch nicht ätzen. Die gewöhnliche Phosphorsäure coagulirt das Eiweiss nicht und erzeugt, nachdem sie neutralisirt wurde, mit salpetersaurer Silberlösung einen gelben Niederschlag, während die Meta- und Pyrophosphorsäure Silbersalzlösungen weiss fällen. Beim Eindampfen der wässerigen Phosphorsäure entweicht anfangs das Wasser sehr langsam, und erst bei einer Temperatur, die über den Schmelzpunkt des Bleies hinausgeht, sinkt der Wassergehalt so sehr, dass die Flüssigkeit nur mehr aus Pyro- und Metaphosphorsäure besteht, und dann bei fortgesetzter Wirkung der Wärme letztere Säure allein als Rückstand bleibt.

Vorkommen der PO_5. Die Phosphorsäure spielt eine höchst wichtige Rolle in der organischen Natur, sie kommt im Pflanzen- und im Thierreiche sehr allgemein verbreitet und zwar an Basen gebunden vor, insbesondere sind die Gramineen durch ihren Gehalt an phosphorsauren Salzen ausgezeichnet und das Gerüste der Wirbelthiere wird vorzüglich aus phosphorsaurem Kalk gebildet. Die im Thierkörper vorkommenden phosphorsauren Salze enthalten die Phosphorsäure in ihrer gewöhnlichen Modification und zwar sind in denselben entweder 3 oder 2 oder 1 Atome fixer Base mit 1 Aeq. Phosphorsäure verbunden und im letzteren Falle die fehlenden Aequivalente fixer Base durch Wasser ersetzt. In der Fleischflüssigkeit findet sich phosphorsaures Kali (als KO, 2 $HOPO_5$?).

Im Harne, in der Milch, in der Galle und im Blute sind beträchtliche Mengen phosphorsauren Natrons enthalten. Die phosphorsaure Magnesia findet sich im Thierkörper immer neben phosphorsaurem Kalk, die Knochen der Pflanzenfresser enthalten im Vergleich zu jenen der Fleischfresser etwas grössere Mengen. Im Harne überwiegt die Menge der phosphorsauren Bittererde die des Kalks, sie ist es, die im faulen Harn mit Ammoniak in Verbindung den Bodensatz bildet. Ausserdem ist dieses Salz auch in den Zähnen, im Blute, in der Milch, in den Eierschalen, in den Excrementen, in Harnsteinen und in den Darmconcretionen, namentlich der Pferde gefunden worden, immer begleitet vom phosphorsauren Kalk, der auch in allen wahren Knorpeln in geringer Menge sich vorfindet.

Reagentien. Molybdaensaures Ammoniak. Das bequemste und empfindlichste Reagens, durch welches die Gegenwart der Phosphorsäure unter allen Umständen erkannt werden kann, ist das molybdaensaure Ammoniak. Hat man Phosphorsäure aufzusuchen, so bereitet man sich eine salz- oder salpe-

tersaure Lösung und gibt dieselbe tropfenweise in die Lösung des molybdaensauren Ammoniaks, es entsteht eine gelbe Färbung oder ein gelber Niederschlag, besonders wenn die Mischung erwärmt wird. Wesentlich für das Gelingen der Reaction ist, dass man wenig von der Probeflüssigkeit mit dem molybdaensauren Ammoniak zusammenbringt, denn wenn das phosphorsaure Salz im Ueberschusse vorhanden ist, so entsteht kein Niederschlag, beim Vorhandensein einer grösseren Menge von Phosphorsäuresalz würde daher die Reaction nicht auftreten, ausgenommen man hat so viel molybdaensaures Ammoniak nach und nach zugesetzt, bis eine völlige Zersetzung des phosphorsauren Salzes bewirkt wurde. Dadurch, dass man dessen Lösung tropfenweise dem Reagens und nicht umgekehrt dieses jenem zusetzt, ist der Bedingung zum Eintritt der Reaction von vorneherein entsprochen. Die Empfindlichkeit des Reagens lässt sich noch erhöhen, wenn man der Mischung des Reagens mit der Probeflüssigkeit überschüssige Essigsäure zusetzt, wodurch dieselbe sogleich eine dunkelgelbe Farbe annimmt und dann durch einige Tropfen Salzsäure augenblicklich einen gelben Niederschlag fallen lässt.

Salpeters. Silberoxyd

Ein weniger empfindliches Reagens ist die salpetersaure Silberlösung, welche einen gelben Niederschlag nur in solchen neutralen Lösungen hervorbringt, die keine grösseren Mengen von Ammoniaksalzen enthalten, denn das phosphorsaure Silberoxyd ist bei Gegenwart von Ammoniaksalzen und auch in freien Säuren löslich. Zu alkalisch reagirenden Flüssigkeiten darf aber die salpetersaure Silberlösung nicht gesetzt werden, weil das Silberoxyd dadurch allein gefällt würde.

Schwefels. Bittererde.

Ein drittes allerdings sehr empfindliches aber nicht immer anwendbares Reagens ist eine Auflösung der schwefelsauren Bittererde, welche in phosphorsäurehältigen Flüssigkeiten bei Gegenwart von Salmiak und überschüssigem Ammoniak einen weissen Niederschlag hervorbringt. Lösungen, welche Basen enthalten, die durch Ammoniak fällbar sind, gestatten die Anwendung dieses Reagens nicht. Um daher jedem Irrthume zu begegnen, versetze man die zu untersuchende Lösung zuerst mit Salmiak, dann mit Ammoniak, und erst dann wenn kein Niederschlag entsteht, mit schwefelsaurer Bittererde. Wäre durch Ammoniak allein schon eine Fällung erzeugt worden, so ist es verlässlicher und am wenigsten umständlich, mittelst molybdaensauren Ammoniaks die Gegenwart der Phosphorsäure zu bestimmen

Kriterien der Reinheit. Die Reinheit des Präparates wird an folgenden Eigenschaften und Reactionen erkannt. Die Säure muss wasserhell, farblos, geruchlos sein, sie darf im Marsh'schen Apparate geprüft, kein Arsen. Arsen in der Glasröhre absetzen, mit concentrirter Schwefelsäure und einem Krystall von Eisenvitriol zusammengebracht keine braune Färbung und beim nachfolgenden Erwärmen keine rothen Dämpfe Salpetr. Säure. von salpetriger Säure entwickeln. Salpetersaures Silberoxyd darf in der offizinellen Phosphorsäure weder einen weissen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erzeugen (Chlorsilber), noch bei Hinzufügen von Ammoniak eine braune Färbung oder gar einen schwarzen beim Reiben metallisch glänzenden Niederschlag hervorbringen, denn in einem solchen Falle wäre die Phosphorsäure mit Phosphor. Säure. phosphoriger Säure verunreiniget. Eine Phosphorsäure, die gleichzeitig mit Salzsäure und phosphoriger Säure verunreiniget ist, lässt die letztere Verunreinigung nicht erkennen. Hätte man daher Salzsäure als Verunreinigung der Phosphorsäure entdeckt, so muss eine besondere Probe auf phosphorige Säure mit Quecksilberchloridlösung versetzt und erwärmt werden, bei Gegenwart von phosphoriger Säure scheidet sich Quecksilberchlorür (Calomel) krystallinisch aus. Statt Quecksilberchlorid könnte man auch schweflige Säure zur Entdeckung der phosphorigen Säure benützen, welche der schwefligen Säure den Sauerstoff entzieht und Schwefel ausscheidet, der eine milchige Trübung erzeugt.

Kalk und Bittererde. Nebst den eben angeführten Verunreinigungen muss auch die offizinelle Säure möglichst frei von Kalk und Bittererde sein, deren Ausmittlung im vorigen Artikel des Näheren erörtert wurde.

Ammoniak. Eine allfällige Verunreinigung mit Ammoniak würde beim Uebersättigen einer Probe mit Kalilauge durch den Geruch sogleich verrathen Schwefelsäure. werden. Spuren von Schwefelsäure finden sich in der aus Knochen bereiteten Phosphorsäure meistens, sie lassen sich nicht leicht wegschaffen, denn wollte man die Phosphorsäure stark erhitzen, so würde allerdings die Schwefelsäure daraus entfernt, dagegen Thon- Thon- und Kieselerde. und Kieselerde aufgenommen werden, diese beiden Basen werden durch Ammoniak aus der Phosphorsäure ausgeschieden.

Eisenoxyd. Eisenoxyd kann in der Phosphorsäure von eisenhältigem Phosphor enthalten sein, auch dieses fällt beim Neutralisiren einer Probe mit Ammoniak und zwar in braungelben Flocken heraus.

Stärkegrade der officinellen Säure. Die Concentration der Phosphorsäure, wie sie die gegenwärtige Pharmacopöe fordert, ist stärker als die bisher gebräuchliche,

deren spec. Gew. auf 1·05 normirt war. Sie stimmt dagegen mit der Phosphorsäure, der preussischen und der sächsischen Pharmacopöe überein. Wenig stärker ist die würtembergische und bairische mit dem spec. Gew. 1·15, die hamburgische und hannoversche mit 1·16, die hessische Pharmacopöe normirt das spec. Gew. der Phosphorsäure auf 1·18, die russische auf 1·40, die französische auf 1·45, die londoner auf 1·064, die badische, dänische und schleswig-holsteinische Pharmacopöe bestimmen das spec. Gew. des Präparates auf 1·08—1·09. Die schwedische fordert einen 25% Gehalt an Säure. Die meisten Pharmacopöeen führen ausser der wässerigen Säure noch das Acidum phosphoricum glaciale auf.

---

22. Acidum pyrolignosum.

Holzessigsäure.

Acidum pyroxylicum. Acidum ligni empyreumaticum.

Die in chemischen Fabriken durch die trockene Destillation insbesondere der härteren Holzarten bereitete Flüssigkeit ist klar, braun, stark sauer, von empyreumatischem Geruche, enthält Essigsäure, Kreosot und andere Producte der trockenen Destillation.

Producte der trockenen Destillation.

Wird Holz in eisernen Cylindern bei Abschluss der Luft erhitzt, so erleidet es eine Zersetzung, zuerst entweicht das hygroscopische Wasser, bei steigender Temperatur aber gruppiren sich die Elemente zu einfacheren Verbindungen, welche theils unzersetzt entweichen, theils selbst wieder, wenn sie an heissere Stellen des Destillirapparates gelangen, eine Zersetzung erleiden Man erhält ein saures, trübes, braungefärbtes Destillat, den sogenannten rohen Holzessig, aus dem sich in der Ruhe eine dickflüssige Masse, der Holztheer absetzt. Während des Verlaufes der Destillation entweicht auch eine grosse Menge brennbarer Gase, im Cylinder bleibt Kohle als Rückstand.

Bestandtheile des Holzessigs.

Die Bestandtheile des Holzessigs wechseln sehr nach der Natur des verwendeten Holzes, nach der Trockenheit desselben, nach der Beschaffenheit der Destillirapparate und nach den Wärmegraden, bei welchen die Destillation eingeleitet und durchgeführt wurde.

Die Bestandtheile des rohen Holzessigs sind theils wässerig flüssige, theils ölartige, theils harzige Körper, diese pflegt man Brandharze, jene Brandöle zu nennen, beide sind von den Bestandtheilen der wässerigen Flüssigkeit aufgelöst, sie ertheilen dem rohen Holzessig die braune Farbe und den eigenthümlichen brandigen sauren Geschmack.

Nach ihrem chemischen Verhalten lassen sich die Bestandtheile des Holzessigs, nebst dem Wasser, das die grössere Menge aus-
a. saure. macht, unterscheiden in: 1. saure Körper und zwar findet sich Essigsäure theils frei, theils in gepaarter Verbindung, Pyrogallussäure (2 Proc.), Kreosot, geringe Mengen von Ameisensäure
b. basische, und flüchtige fette Säuren. 2. Basische Verbindungen und zwar Ammoniak und sehr geringe Mengen flüchtiger organischer Basen, welche aus den stickstoffhaltigen Verbindungen des Holzes
c. indifferente, entstehen. 3. Indifferente Verbindungen, Holzgeist, essigsaures Methyloxyd, Aldehyd, Acetone der allgemeinen Formel $(C_6\ H_6\ O_2)\ n$, Mesityloxyde $(C_6\ H_5\ O)\ n$ und Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $(C_6\ H_9)\ n$ sowohl als auch nebstbei Toluol $C_{14}\ H_8$, Xylol $C_{16}\ H_{10}$ und Cumol $C_{18}\ H_{12}$, ferner Assamar, Kapnomor, rothbraune Harzkörper, Pyroxanthogen, Chrysen, Pyren, Paraffin u. s. w.

primäre, Nicht alle angeführten Bestandtheile des rohen Holzessigs sind primitive Zersetzungsproducte des Holzes, mehrere derselben stammen von anderen Körpern, die neben der Cellulose in dem Holze enthalten sind, so von den Harzen des Holzes, von der incrustirenden Materie, von den fetten und stickstoffhaltigen Substanzen, welche gleichfalls im
secundäre. Holze enthalten sind. Viele sind secundäre Zersetzungsproducte, aus den primären, insbesondere aus der Essigsäure und ihrem Paarlinge dem Assamar entstanden, hieher gehören zunächst die flüchtigen Oele, welche leichter sind als Wasser, die Acetone, der Holzgeist, das Kapnomor, Paraffin, Chrysen, Pyren, das Toluol und Xylol u. s. w.

Während die ersteren Bestandtheile vorzüglich von der Natur der Holzarten, welche der trockenen Destillation unterworfen werden, bedingt sind, verdanken letztere dem Einflusse der verschiedenen Temperatur auf die primären Bestandtheile ihrer Entstehung.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass der Holzessig ein Präparat von sehr variabler Zusammensetzung ist, und dass dessen Bestandtheile sowohl der Quantität als Qualität nach wechseln können.

Nach Stolze's Untersuchungen geben verschiedene Holzarten, gut ausgelaugt, von den löslichen Stoffen und dem Harze befreit, allerdings nahe gleich viel Destillat, etwa 47 Procent, aber sehr ungleiche Mengen Essigsäure. Stammholz liefert mehr Säure als das Holz junger Zweige, und je weniger Rinde am Holze ist, desto grösser ist die Ausbeute an Essigsäure. Die meiste Säure liefern die harten Laubhölzer, Birken, Buchen, Eichenholz, die schwächste dagegen, die harzreichen Nadelhölzer, die viel Theer liefern. Stolze hat aus seinen Versuchen folgende Tabelle entworfen, die das Gesagte erläutert. Ausbeute

	100 Gewichtstheile bei 30° R. getrocknetes Holz geben:					Procentengehalt des Holzessigs an Essigsäurehydrat.
	Kohlen.	Unverdichtbare Producte.	Theer.	Rohen Holzessig.	Reines Essigsäurehydrat.	
Birke, Betula alba . . .	24·4	22·0	8·6	45·0	4·47	10·01
Buche, Fagus sylvatica .	24·6	21·8	9·5	44·0	4·29	9·83
Eiche, Quercus robur .	26·2	21·7	9·1	43·0	3·88	9·10
Esche, Fraxinus excels. .	22·1	22·3	8·8	46·8	3·72	8·11
Weisspappel, Populus alba	23·4	22·7	8·0	45·8	3·23	7·10
Ahlkirsche, Prunus Padus	21·6	24·3	10·3	43·7	2·92	6·73
Wachholder, Juniperus communis	22·7	20·8	10·7	45·8	2·34	5·28
Tanne, Pinus abies . .	21·2	23·9	13·7	41·2	2·16	5·28
Fichte, Pinus silvestris .	21·5	24·3	11·8	42·4	2·14	5·10

Einen noch grösseren Einfluss auf die Quantität und Qualität des Holzessigs übt der Gang der Destillation. Nach Karstens Versuchen liefert eine rasche Destillation 12·1—16·5, eine langsame Destillation dagegen 24·6—27·7 Proc. Kohle. Im Allgemeinen rechnet man beim fabriksmässigen Betriebe 33 Proc. des Holzes als Ausbeute an rohem Holzessig. Kastner erhielt aus 100 Cub. Fuss Holz 23·6 Kilogr. Kohle und 540 Liter rohen (400 Litr. käufl.). Holzessig von 7 Proc. Säure. Nach anderen Angaben geben 100 Pfund Holz 25·5 Pfund Kohlen, 59 Pfd. Holzessig, vom spec. Gew. 1·027 und 9 Pfd. Theer, sonach entfielen 6·5 Pfd. auf die Gase.

Um nun die Wirkungen der Wärme bei der trockenen Destillation des Holzes richtig zu würdigen, muss vor allem darauf Bedacht genommen werden, dass das Holz unschmelzbar und ein schlechter Wärmeleiter ist, dass es somit den Wänden des Verschiedenheit der Destillationsproducte je nach der Temperatur und der Beschaffenheit der Gefässe.

Destillirapparates keine grosse Oberfläche darbietet, und daher die glühenden Wände mehr durch die ausstrahlende Wärme, als durch unmittelbare Berührung auf das Holz zersetzend wirken. Hat der eiserne Cylinder, indem die Destillation ausgeführt wird, einen bedeutenden Durchmesser, so steigt die Temperatur im Innern nur langsam, weil die Wärme zunächst zur Verflüchtigung des hygroscopischen Wassers benutzt wird. Ist die Temperatur auf 200—300° gestiegen, so beginnt die Zersetzung des Holzes, es bildet sich Wasser, Essigsäure u. s. w., währenddem erhebt sich die Temperatur nach und nach bis auf 400—500°. Damit hört die Bildung der Essigsäure auf, es beginnt die Entwicklung von Gasarten, da die vom Holze nach allen Seiten entweichenden flüchtigen Zersetzungsproducte theilweise mit den glühenden Wänden in Berührung kommen und daselbst unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zerstört, theils in einer gewissen Entfernung von den glühenden Wänden zwar nicht mehr in anorganische Verbindungen übergeführt, aber doch theilweise umgewandelt und zersetzt werden. Nur die in der Axe des Cylinders abziehenden Dämpfe können unverändert entweichen, weil daselbst die Wärme noch nicht so hoch gestiegen ist.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die Menge der secundären Zersetzungsproducte desto grösser ist, 1. je höher die Temperatur der glühenden Wände, 2. je grösser die Oberfläche der Cylinder im Vergleich zur Masse des Holzes ist, die destillirt wird, und 3. je länger die Cylinder sind, weil alsdann die gebildeten flüchtigen Producte einen längeren Weg zurückzulegen haben und desto mehr mit den glühenden Wänden in Berührung kommen. Um die Hauptproducte der trockenen Destillation, Essigsäure, Kreosot, Theer und Pech zu gewinnen, müssen daher die secundären Zersetzungen durch die glühenden Wände möglichst vermieden werden, somit Cylinder von kleinerer Länge und grösserem Durchmesser in Anwendung kommen.

Um stark leuchtende Gase zu erzeugen, müssen dagegen lange Cylinder von kleinem Durchmesser gebraucht und das Holz sehr rasch zum Glühen erhitzt werden.

Chemisches Verhalten des rohen Holzessigs.

Der rohe Holzessig ist eine dunkelbraune klare Flüssigkeit von säuerlich theer- und rauchartigem Geruche und ähnlichem Geschmack, er trübt sich häufig beim Vermischen mit Wasser, ebenso bei Zusatz von Kalilösung, die durch letztere erzeugte Trübung verschwindet aber bei weiterem Hinzufügen von Kalilösung wieder,

um nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines braunen Körpers abermals hervorzutreten. Beim Sättigen mit Kali verschwindet der eigenthümliche Geruch des Holzessigs, der demnach von flüchtigen Säuren herrührt.

Roher Holzessig reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur salpetersaures Silberoxyd, mehr noch nach Zusatz von Ammoniak und beim Erwärmen. Concentrirte Schwefelsäure verursacht eine Trübung und stärkere Färbung, durch saures chromsaures Kali wird gleichfalls eine tiefbraune Farbe hervorgebracht.

Destillation des rohen Holzessigs.

Bei der Destillation des rohen Holzessigs können $^7/_8$ desselben als farblose oder schwachgelbliche Flüssigkeit erhalten werden, doch färbt sich das Destillat in kurzer Zeit wieder stärker. Als Rückstand bleibt Theer, oder wenn die Destillation noch weiter fortgesetzt wird, Pech, gebildet von den harzigen Bestandtheilen des Holzessigs, die über 7 Proc. betragen. Fängt man die abdestillirende Flüssigkeit fractionirt auf, so erhält man im Verhältnisse als die Temperatur höher steigt, Destillate, welche hinsichtlich ihrer Bestandtheile wesentlich von einander verschieden sind.

Zuerst geht eine gelbliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruche über, sie enthält vorherrschend jene flüchtigen Substanzen, deren Siedepunkt unter 100° liegt und eine kleine Menge flüchtiger Oele, die man mit dem Namen Eupion bezeichnet. Diesen Antheil des Destillates nennt man den rohen Holzgeist, er beträgt ungefähr 10—15 Procent des rohen Holzessigs. Hierauf folgt schwach-saures Wasser, das von einer geringen Menge ausgeschiedenen Oeles schwach getrübt und zugleich gelblich gefärbt ist, in dem Masse, als die Destillation fortschreitet, nimmt der Gehalt an Säure zu. Dabei erhält der Retorteninhalt eine immer dunklere Farbe, und es bleibt zuletzt eine klare, syrupartige, rothbraune Flüssigkeit zurück, die sauer und schwach bitter schmeckt, sich mit Wasser trübt und eine dickflüssige, zähe, schwarzbraune, in dünnen Schichten rothbraune Masse absetzt.

Roher Holzgeist.

Das Destillat ist der gereinigte Holzessig, der Retortenrückstand der Holzessigtheer, welcher bei noch weiter getriebener Destillation in den sogenannten Holztheer übergeht, der bei der Destillation mit Wasser das leichte und schwere Theeröl liefert.

Bestandtheile des rohen Holzgeistes.

Der rohe Holzgeist enthält der Hauptmasse nach essigsaures Methyloxyd, Spuren von Aldehyd, Acetone (Aceton, Xylit, Mesit), eine geringe Menge flüchtiger, leicht veränderlicher, gelbgefärbter Oele, Furfurole, Pyroxanthogen, wodurch der Holz-

geist gelb gefärbt ist, ausserdem Ammoniak und andere Ammoniakbasen, die sich aus den stickstoffhältigen Bestandtheilen des Holzes gebildet haben.

Wird der rohe Holzgeist mit Kalilauge gemischt, so erfolgt eine starke Färbung und Trübung; es werden nämlich die zwischen 80 und 160° abdestillirenden gelb gefärbten Oele, deren Zusammensetzung noch nicht näher ermittelt ist, die Furfurole und das Pyroxanthogen durch das Kali umgeändert. Dieselbe Umänderung wird bewirkt, wenn der Holzgeist längere Zeit unter öfterem Schütteln und Umrühren mit Kalihydrat in Berührung gebracht oder wiederholt über Kalkhydrat destillirt, und dann über einem Brei aus Kalkhydrat und kohlensaurem Natron, welches die oben angeführten gelben Oele zersetzt, rectificirt wird. Das hierbei erhaltene Destillat enthält dann nebst Wasser Methyloxydhydrat (entstanden durch Zersetzung des essigsauren Methyloxyds), Acetone und kleine Mengen von Ammoniakbasen. Um diese letzteren zu beseitigen, wird eine Destillation mit wenig Schwefelsäure nöthig und um die Acetone, so wie ihre Zersetzungsproducte vom Methyloxydhydrat zu trennen, muss das erhaltene Destillat mit Chlorcalcium längere Zeit in Berührung kommen, welches das Methyloxydhydrat, die Zersetzungsproducte der Acetone und eine kleine Menge der Acetone selbst bindet, die grössere Menge derselben aber ausscheidet. Durch Zerlegen der Chlorcalciumverbindung mit Wasser und wiederholte Destillation der wässerigen Lösung über Kalk lässt sich zwar das Methyloxydhydrat ziemlich, aber doch nicht völlig rein erhalten. Besser gelingt dieses, wenn der gereinigte Holzgeist mit kleesaurem Kali und Schwefelsäure destillirt und das erhaltene kleesaure Methyloxd mit Kali zersetzt wird.

Gereinigter Holzessig.

Der gereinigte Holzessig enthält Essigsäure, theils frei, theils (aber in relativ geringerer Menge) an einen Paarling, der als Assamar abgeschieden wird, gebunden; beigemengt sind ihm flüchtige Oele, die schwerer als Wasser sind: Furfurol, Mesityloxyde, Kreosot (1½ Procent), eine flüchtige fette Säure, Pyroxanthin, geringe Mengen einer organischen Basis u. s. w. Er hat denselben Geruch wie der rohe Holzessig, und selbst nach mehrmaliger Destillation eine gelbliche Farbe, Aether nimmt aus demselben die Oele auf und dadurch wird der Holzessig farb- und geruchlos. Kalilauge scheidet gleichfalls die in der freien Säure aufgelösten Oele ab und verursacht dadurch eine Trübung, bei Ueberschuss von Kali und nachfolgendem Kochen färbt sich die Flüssigkeit braun und Salz-

säure scheidet dann aus der Lösung eine braune Substanz ab. Auch diese Erscheinungen werden von den flüchtigen Oelen, zugleich aber auch von dem Paarling der Essigsäure bewirkt, indem sie eine Zersetzung erleiden. Kalkhydrat bewirkt ähnliche Zersetzungen. Sättigt man den Holzessig mit Kalk und dampft man die erhaltene Lösung ab, so kann durch schwaches Ansäuern mit Essig oder Salzsäure ein gelbbrauner Körper abgeschieden, und dann beim Abdampfen bis zur Trockene die Kalkverbindung fast weiss erhalten werden. Bei stärkerem Erhitzen der Kalkverbindung für sich erleidet der Paarling der Essigsäure gleichfalls eine Umwandlung und zwar schon bei einer Temperatur, bei welcher der essigsaure Kalk noch nicht verändert wird. Auf diesem Verhalten beruht die von Völkel (vergl. pag. 32) beschriebene Methode der Gewinnung der reinen Essigsäure aus Holzessig.

Flüchtige Oele.

Die flüchtigen Oele des Holzessigs destilliren zwischen 70 bis 200° ab. Von den zwischen 100 und 150° flüchtigen Oelen haben einige einen dem Benzol ähnlichen Geruch und brennenden Geschmack, sie sind in Wasser unlöslich, in Alcohol und Aether löslich, desgleichen wiewohl langsam in concentrirter Schwefelsäure; bei einer zwischen 108—112° liegenden Temperatur erhält man, wenn die ölige entwässerte Schichte, die sich nach Zusatz von Wasser aus dem rohen Holzessig abgeschieden hat, rectificirt wird, Toluol C_{14} H_8 zwischen 128—130°, Xylol C_{16} H_{10} zwischen 145—148°, Cumol C_{18} H_{12} und zwischen 164—168° eine dem Cumol isomere Flüssigkeit. Diese Oele erhält man in etwas grösserer Ausbeute auch aus dem leichten Theeröl, wenn dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und die auf derselben schwimmende ölige Schichte abgenommen, wiederholt mit Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium entwässert, rectificirt wird. Diese Oele sind nicht in jedem Holzessig constant vorhanden, sie fehlen häufig im gereinigten Holzessig und scheinen überhaupt unter den Produkten der Destillation von harzreicherem Holze in grösserer Menge aufzutreten.

Mesityloxyd.

Im Holzessig sowohl, als in dem leichten Theeröl sind auch noch Mesityloxyd und diesem isomere Verbindungen enthalten, deren Isolirung gelingt aus dem mit Schwefelsäure geschüttelten Theeröle, von welchem die obgenannten Kohlenwasserstoffe getrennt wurden. Aus der dickflüssigen schwefelsauren Lösung wird nämlich durch Zusatz von Wasser eine ätherartig und aromatisch-riechende Flüssigkeit abgeschieden, die durch Destillation mit Wasser farblos

erhalten wird. Die mit Chlorcalcium entwässerte Flüssigkeit fängt bei 110° zu sieden an, man erhält als ersten Antheil des Destillates Mesityloxyd $C_6 H_5 O$ (ein Zersetzungsproduct das auch aus dem reinen Aceton beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird) in den letzteren Portionen Flüssigkeiten von derselben procentischen Zusammensetzung, aber mit kleinen Mengen der Kohlenwasserstoffe $(C_3 H_2)$ n verunreinigt, deren Trennung indess bisher noch nicht gelungen ist. Diese Kohlenwasserstoffe gehen bei der Destillation des Theeröls zwischen 150—206° über, begleitet von Kapnomor $C_{20}H_{11}O_2$, dessen Siedepunkt bei 205° liegt.

Holzessigtheer. Der Holzessigtheer ist eine klare rothbraune syrupartige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser trübt und eine dickflüssige schwarzbraune harzige Masse abscheidet, die überstehende Flüssigkeit schmeckt sauer und bitter. In dem Holzessigtheer ist nebst den vorbenannten flüchtigen Oelen, Kreosot, Assamar u. s. w. ein brauner in Alcohol löslicher, in der Wärme erweichender Harzkörper enthalten, der ein Zersetzungsproduct des Assamars $C_{20} H_{11} O_{11}$ ist, indem sich aus demselben die Elemente von Ameisensäure und Wasser getrennt haben.

Holztheer. Der Holztheer hat einen ähnlichen Geruch wie der Holzessig, er löst sich bis auf einen geringen Rückstand mit dunkelbrauner Farbe in Weingeist, gibt mit Wasser destillirt das leichte und schwere Theeröl. Die Bestandtheile des ersten sind bereits angegeben, die des letzteren sind Kreosot und dessen Zersetzungsproduct das Kapnomor.

Die angeführten Substanzen sind nicht die einzigen Bestandtheile des Holztheers und Holzessigs. Reichenbach führt noch das Picamar, Pittakal und Cedriret als Bestandtheile des Theers auf, sie scheinen indess nicht in jedem Holztheer vorzukommen, wenigstens war es Völkel nicht möglich, dieselben in dem ihm zur Verfügung stehenden Buchenholztheer aufzufinden.

Ueberhaupt sind unsere Kenntnisse über viele der im Vorigen genannten Körper sehr unvollständig und die Nomenclatur so verworren, dass dieselben Benennungen ganz verschiedene Substanzen bezeichnen. Im Folgenden sollen die Eigenschaften der wichtigeren und besser bekannten Bestandtheile des Holzessigs kurz angeführt werden.

Methyloxydhydrat. Methyloxydhydrat. Diese Verbindung ist der wesentlichste Bestandtheil des rohen Holzgeistes und in demselben an Essig-

säure gebunden. Dessen Abscheidung und Reindarstellung wurde oben bereits gegeben. Man pflegt ihn häufig gleichfalls Holzgeist zu nennen, so dass dieser Name das eine Mal ein Gemisch aus mehreren Körpern, das andere Mal eine bestimmte chemische Verbindung bezeichnet. Das Methyloxydhydrat $C_2 H_3 O + HO$ ist dem Alcohol (Aethyloxydhydrat) in seinen chemischen Eigenschaften ganz ähnlich, bildet mit Säuren unter Abscheidung seines Hydratwassers, ebenso wie der Weingeist sogenannte zusammengesetzte Aether und Aethersäuren und stellt ein sehr leichtflüssiges wasserhelles Liquidum von aromatischem, dem Weingeist und Essigäther ähnlichem Geruch dar, er ist löslich in Wasser, Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, siedet bei 66·5°, brennt mit blassblauer Flamme, spec. Gew. 0·807, gibt unter dem Einfluss oxydirender Substanzen Ameisensäure $C_2HO_3 + HO$, welche aus dem Methyloxydhydrat ganz in derselben Weise wie die Essigsäure aus dem Weingeiste gebildet wird. Wasserbegierige Substanzen entziehen ihm das Hydratwasser, und verwandeln das Methyloxydhydrat in Methyloxyd, — Holzäther — das zu jenem in demselben Verhältnisse wie der Aether zum Weingeist steht. Das unreine Methyloxydhydrat wird in der Technik, namentlich in England ganz allgemein statt des Weingeistes, insbesondere zur Bereitung von Firnissen und Auflösung von Farbstoffen benützt.

Mesityloxyd. Mesityloxyd C_6H_5O ist ein Zersetzungsproduct des Acetons mit Schwefelsäure, sehr dünnflüssig, farblos, aromatisch, pfeffermünzartig riechend, siedet bei 120°, geht mit Sauerstoffsäuren gepaarte Verbindungen ein.

Mesit, Xylit. Die Namen Mesit und Xylit beziehen sich auf Gemische von essigsaurem Methyloxyd mit Aceton, die man für besondere Körper hielt. Völkel benützt diese Namen für die Verbindungen, welche aus dem Holzessig abgeschieden werden, und mit dem Aceton dieselbe procentische Zusammensetzung haben.

Methol. Das Methol $C_{12} H_9$ hat man als Bestandtheil des rohen Holzgeistes gefunden, seine Eigenschaften sind unvollständig bekannt, es steht in Frage, ob es eine reine chemische Verbindung oder ein Gemenge ist. Das Mesitylol $C_{18} H_{12}$ ist dem Cumol isomer ein Zersetzungsproduct des Acetons, siedet bei ungefähr 155—160°, riecht milde knoblauchartig.

Furfurol. Das Furfurol $C_{15}H_6O_6$ entsteht bei der Destillation von Zucker, sowohl für sich als bei Behandlung mit Schwefelsäure, und wurde von Völkel in den Destillationsproducten des Holzes aufgefunden, es ist ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel von

durchdringendem, an Zimmt und Bittermandelöl erinnernden Geruch, spec. Gew. 1·134, siedet bei 162°, löset sich im Wasser, leichter im Alcohol und Aether. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe, Wasser scheidet es daraus wieder ab. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Kali löst das Furfurol zu einer braunen Flüssigkeit, woraus durch Säuren eine harzartige Substanz gefällt wird. Ammoniak bindet das Furfurol und bildet eine gelbweisse voluminöse Masse, die im Wasser unlöslich ist und durch Alkalien in eine organische Base, das Furfurin, verwandelt wird.

Assamar. Assamar C_{20} H_{11} O_{11} entsteht beim Rösten verschiedener organischer Körper, bildet einen gelbrothen dickflüssigen, aber durchsichtigen Syrup, schmeckt bitter, fängt bereits bei 120° an sich zu zersetzen, indem es sich braungelb färbt, und dann nicht mehr im Wasser löst, es ist sehr hygroscopisch, reagirt, neutral reducirt, das salpetersaure Silberoxyd nach Zusatz von Ammoniak, wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt. Das Assamar löst Kalkhydrat auf, die Lösung lässt beim Erwärmen einen braungelben Körper fallen. Man erhält das Assamar aus der wässerigen Flüssigkeit des Theers, wenn man dieselbe genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, den syrupdicken Rückstand mit absolutem Alcohol auskocht, den erkalteten Auszug mit Aether mischt, um das essigsaure Natron und eine rothbraune Substanz zu fällen, die ätherische Lösung abdestillirt, und den Rückstand mit wasserfreiem Aether behandelt. Die ätherische Lösung wird wieder abdestillirt, der rückbleibende Syrup in Wasser gelöst, die wässerige Lösung unter der Luftpumpe verdunstet.

Kapnomor. Das Kapnomor C_{20} H_{11} O_2 ist im rohen Kreosot enthalten, und ein Zersetzungsproduct des letzteren. Völkel schied es aus dem rohen Kreosot durch Behandeln des letztern mit concentrirter Kalilauge und Vermischen der erhaltenen Lösung mit Wasser, es scheidet sich eine kleine Menge Oel ab, die weggenommen wird, dann unterwirft man die alkalische Lösung der Destillation, wobei mit dem Wasser das Kapnomor, ein farbloses Oel abdestillirt. Durch wiederholte Rectification über Kalilauge, und nachfolgendes Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird es gereinigt und über Chlorcalcium entwässert. Es fängt bei 180° zu sieden an, der Siedepunkt erhebt sich aber rasch bis 208°; es hat fast das gleiche sp. Gew. wie das Wasser.

Der Holzessig verdankt seine Aufnahme in die Pharmacopöe vorzüglich den antiseptischen Eigenschaften die er besitzt. Man hat denselben vorzüglich bei gerissenen Wunden, torpiden und Krebsgeschwüren, Decubitus, aber auch bei Scorbut, Gastromalacie u. dgl. empfohlen. Da es erfahrungsmässig feststeht, dass zur Anregung der Fäulniss der Sauerstoff eine wichtige Rolle spielt, und dass die Fäulniss in ihrem Verlaufe gehemmt wird, wenn der faulende Körper in einen Zustand versetzt ist, in welchem die Bewegung seiner Molecüle schwer oder gar nicht erfolgen kann, so lässt sich auch leicht herausfinden, welche Bestandtheile des Holzessigs als die wirksamsten zu betrachten sind. Das Kreosot hat die eigenthümliche Wirkung auf die eiweissartigen Körper, dieselben fast augenblicklich zu coaguliren, es verwandelt das Fleisch in eine zähe, harte Masse, die nicht mehr fault, selbst dann nicht, wenn es vor der Behandlung mit Kreosot schon zu faulen begonnen hatte. Im rohen Holzessig ist etwa 1 Proc. Kreosot enthalten. Die in dem Holzessig enthaltenen Brandöle wirken reducirend auf oxygenreiche Verbindungen, nehmen auch aus der Luft Sauerstoff auf; Gleiches bewirkt die Pyrogallussäure, welche 2 Proc. des rohen Holzessigs beträgt. Dadurch vermögen diese Substanzen andere organische Stoffe vor der Einwirkung des Sauerstoffs zu schützen, und somit die erste Bedingung für den Eintritt der Fäulniss hintanzuhalten. In diesen Wirkungen werden das Kreosot und die Brandöle auch von den alcoholartigen Körpern unterstützt, welche die flüchtigeren Bestandtheile des Holzessigs ausmachen. Aus dem Vorhergehenden wird übrigens auch ersichtlich, dass der rectificirte, der rohe und der gereinigte Holzessig in der Qualität und Quantität der Bestandtheile sehr von einander abweichen, und dass der gereinigte Holzessig derjenige sei, welcher nach Obigem den therapeutischen Zwecken am besten entspricht. Er ist es auch, welcher von der Pharmacopöe aufgenommen wurde.

Verhalten des Holzessigs zu organ. Verbindungen.

Die österreichische Pharmacopöe vom Jahre 1834 liess den Holzessig durch Destillation aus hartem Holze darstellen, und das Destillat vom empyreumatischen Oele bloss mittelst Filtriren durch nasses Löschpapier trennen. Die hessische Pharmacopöe fordert von dem Holzessig, dass 1 Unze 1 Drachme kohlensaures Kali sättige. Die Edinburger verlangt, dass 100 Tropfen 53 Gran kohlensaures Natron neutralisiren. Die sächsische will, dass er den 16. Theil kohlensaures Kali sättige. Die preussische, hamburgische, schleswig-holsteinische, dänische und badische Pharmacopöe führen ein Acidum

Verschiedene Beschaffenheit der officin. Präp.

pyroligniosum crudum und rectificatum auf, und lassen letzteres aus ersterem durch Abziehen von $^3/_4$ Masstheilen darstellen. Ein constantes Präparat ist der Holzessig nie, und auch durch Rectification wird kein Product von mehr gleichförmiger Zusammensetzung erhalten, wohl aber bleiben gerade die wirksameren Bestandtheile bei der Rectification im Rückstande.

Auch beim Holzessig kommen Fälschungen vor. Oft wird nur der bei der trockenen Destillation der Hölzer zuerst übergehende sogenannte Kohlenschweiss als Aqua nativa lignorum, als Holzessig gegeben, es ist eine lichtbraune, ins Grünliche ziehende wässerige Flüssigkeit, die wenig brenzliche Stoffe enthält, oder eine Mischung aus Wasser, Essig und Oleum animale, oder es wird ein mit Sägespähnen der trockenen Destillation unterworfener Essig als Holzessig verkauft.

---

23. Acidum succinicum.

Bernsteinsäure.

Acidum succinicum empyreumaticum. Sal Succini.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Die prismatischen gelblichen Krystalle, welche in den chemischen Fabriken aus Bernstein gewonnen werden, sind von saurem Geschmack, riechen nach Bernsteinöl, ändern sich kaum an der Luft, schmelzen bei 176° C. und verflüchtigen sich bei höherer Temperatur vollständig in Dämpfen, die auf die Athmungsorgane reizend wirken.

Sie lösen sich in 25 Theilen kalten, in 3 Theilen heissen Wassers, in Weingeist und Aether.

Sie soll in gut verschlossenen Gefässen bewahrt werden, und sei nicht verfälscht.

Die Pharmacopöe schreibt für den Arzneigebrauch die rohe mit dem flüchtigen Oele verunreinigte und dadurch gelb gefärbte Bernsteinsäure vor, es ist demnach nur die aus dem Bernstein durch Destillation dargestellte Säure in den Apotheken zulässig und die aus fetten Säuren, aus äpfelsaurem Kalk u. dgl. künstlich erzeugte Bernsteinsäure ausgeschlossen.

Die Darstellung der Bernsteinsäure ist nur bei fabriksmässigem Betriebe von Vortheil, und es lohnt sich bei dem höchst beschränkten Verbrauch dieses Arzneipräparates nicht der Mühe, dass der Apotheker seinen Bedarf durch eigene Erzeugung deckt. Die Darstellung beschränkt sich allerdings nur auf eine höchst einfache Destillation, es erfordert aber doch auch diese einige Uebung und praktische Erfahrung, weil dabei zugleich auf die Gewinnung eines ganz gut verwerthbaren Nebenproductes Rücksicht genommen werden muss.

Darstellung: *a.* aus dem Bernstein durch trockene Destillation.

Es lassen sich nämlich bei der trockenen Destillation des Bernsteins, der, im Vorbeigehen gesagt, mit dem Laurineen-Campher dieselbe procentische Zusammensetzung hat, 3 Perioden unterscheiden. In der ersten Periode bildet sich Bernsteinsäure, Wasser und ein flüchtiges Oel, das in dem Masse dickflüssiger wird, in dem die Hitze steigt. Ist der Bernstein geschmolzen und fliesst er mit einer spiegelnden Fläche ohne mehr zu schäumen, so hört die Sublimation der Bernsteinsäure auf. Um brauchbare Producte zu erhalten, muss in diesem Momente das Erhitzen unterbrochen werden, denn steigert man die Temperatur, so kommt das Harz zum Sieden, es entwickelt sich Brandöl, und beim Glühen der Gefässwände bildet sich eine gelbe wachsartige Substanz — Bernsteincampher unter Abscheidung von Kohle. Nur der bis zum Schmelzen erhitzte Bernstein (Colophonium Succini) ist zu Firnissen verwerthbar; hat man das Erhitzen weiter fortgesetzt, so ist dieses schätzbare Nebenproduct verloren, ohne dafür eine grössere Ausbeute an Bernsteinsäure zu gewinnen. Man zieht daher die Destillation aus Glasgefässen oder Metallblasen, die aber mit einem gläsernen Helme versehen sind, der Anwendung eiserner Retorten vor, weil man in jenen den Gang der Operation besser beobachten kann. Die Vorlage wird ganz lose an den Hals der Retorte angelegt, aber durch fliessendes Wasser gut abgekühlt. Schon am Retortenhalse setzen sich Krusten von Bernsteinsäure ab, und auch in dem überdestillirten Wasser der Vorlage ist Bernsteinsäure aufgelöst. Sind die sublimirten Bernsteinsäurekrystalle nicht zu stark gelb oder braun gefärbt, so werden sie ohne weitere Reinigung in den Handel gesetzt. Die stärker braun gefärbten Krystalle werden in dem Wasser der Vorlage aufgelöst, von dem man die Oelschichte entweder durch Filtriren oder mittelst eines Baumwolldochtes, oder am besten mittelst eines Hebers getrennt hat. Die wässerige Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft.

Ausbeute.

Die Ausbeute ist sehr unbedeutend, man erhält ungefähr

aus 1 Pfund Bernstein 1 Loth Säure, somit 3 %. Wird der Bernstein zuvor mit $^1/_{16}$ — $^1/_{32}$ Vitriolöl, das man mit seinem doppelten Gewichte Wasser verdünnt hat, befeuchtet, und dann erst der Destillation unterworfen, so erhebt sich die Ausbeute auf 6 Procente. Der rückständige Bernsteincolophon ist aber dann zur Firnissbereitung nicht brauchbar, man muss ihn, um hierzu verwendbar zu werden, zuvor mit sodahältigem Wasser waschen.

In neuerer Zeit hat man die Bernsteinsäure als ein sehr häufiges Metamorphosenproduct anderer organischer Körper kennen gelernt, und hierauf sehr ergiebige Darstellungsmethoden der reinen Bernsteinsäure gegründet. Unreiner äpfelsaurer Kalk verwandelt sich bei Gegenwart von Luft und Wasser in bernsteinsauren Kalk, bei Gegenwart eines fermentes findet diese Umwandlung viel rascher statt.

b. aus dem äpfelsauren Kalk. Man bereitet sich nach Liebig aus dem Safte unreifer Vogelbeeren äpfelsauren Kalk, indem man denselben bis zur schwach sauren Reaction mit Kalkmilch versetzt, und einige Stunden im Sieden erhält; der sich als sandiges Pulver abscheidende äpfelsaure Kalk wird mittelst eines Löffels herausgenommen, nach dem Erkalten der Flüssigkeit der noch ausgeschiedene äpfelsaure Kalk gesammelt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf 1 Theil desselben mit 3 Theilen Wasser von 40° und $^1/_{12}$ vom Gewichte des Kalksalzes an faulem Käse, der zuvor mit Wasser zerrieben wurde, einige Tage an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure fängt nach Verlauf von etwa 3 Tagen der aufgeschlämmte äpfelsaure Kalk an, eine krystallinisch körnige Beschaffenheit anzunehmen, nach und nach verschwindet die schlammige Beschaffenheit der Mischung, wie sie anfangs war, und die Gasentwicklung hört auf; nach 5—6 Tagen ist die Gährung vollendet.

Sehr wesentlich ist, dass die Gährung nicht zu stürmisch wird, daher die Wärme nicht zu hoch steigen (bis 30—40°) und die Menge des Fermentes nicht zu gross sein darf. Tritt während der Gährung Wasserstoffgas auf, so findet ein anderer Gährungsprocess statt, bei dem sich Buttersäure bildet.

Das während der Gährung gebildete Doppelsalz von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk wird auf einem Seihetuch gesammelt, gewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt als Aufbrausen erfolgt. Hierauf setzt man eine der schon verbrauchten gleiche Menge Schwefelsäure zu, und erhitzt zum Sieden bis das Salz

seine körnige Beschaffenheit vollständig verloren hat und breiig geworden ist. Man decanthirt die durch ruhiges Stehen geklärte Flüssigkeit, wäscht den Rückstand einige Male mit Wasser aus und dampft die erhaltenen wässerigen Lösungen, welche Bernsteinsäure und sauren bernsteinsauern Kalk enthalten, ein. Bildet sich während des Verdunstens eine Krystallhaut, so setzt man kleine Portionen Schwefelsäure so lange hinzu, als noch Gyps gefällt wird, man filtrirt den Gypsbrei ab, und dampft weiter ein, die gebildeten bräunlich gefärbten Krystalle werden aus heissem Wasser umkrystallisirt und durch nochmaliges Auflösen und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. 3 Pfund trockener äpfelsaurer Kalk gibt 1 Pfund reine Bernsteinsäure.

Der Process, welchem die Bernsteinsäure bei dieser Gährung ihre Entstehung verdankt, besteht darin, dass 6 Aeq. Aepfelsäure in 4 Aeq. Bernsteinsäure, 4 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Essigsäure und 1 Aeq. Wasser sich zerlegen:

$$6\ \underbrace{C_4\ H_2\ O_4}_{\text{Aepfelsäure.}} = 4\ \underbrace{C_4\ H_2\ O_3}_{\text{Bernsteinsäure.}} + 4\ CO_2 + \underbrace{C_4\ H_3\ O_3}_{\text{Essigsäure.}} + HO$$

Wachs, Wallrath, Stearinsäuse geben bei mehrtägiger Behandlung mit Salpetersäure von mässiger Stärke ein Gemisch von Säuren, die bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung bei gleichem Gehalte an Sauerstoff, dasselbe Verhältniss an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen (homolog sind) und unter welchen die Bernsteinsäure in grösserer Menge vorkommt. Indess ist diese Darstellungsweise nicht technisch zur Anwendung gekommen.

Resultate.

Die Gewinnung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Kalk ist schon mehrfach versucht worden, doch nicht immer entsprach das Resultat dem erwarteten Erfolge. Kohl, Archiv der Pharmacie L. XV. 17, bekam aus dem Safte fast reifer Vogelbeeren geringe Mengen von Bernstein- und Essigsäure, dagegen grosse Quantitäten Milchsäure. Die Temperatur, bei welcher die Gährung vor sich ging, varirte zwischen 18 und 27°, und nach 18 Tagen war die Gährung vollendet, während der sich nur reine Kohlensäure entwickelte. Mit halbreifen Vogelbeeren gelang ein im Kleinen angestellter Versuch vollkommen. Rehling, Archiv der Pharmacie L. XVII. 300, liess äpfelsauren Kalk 3 Wochen lang bei 22·5° gähren, er bekam bernsteinsauren Kalk in festen Krusten, und fand in der Mutterlauge, als er nach Essigsäure suchte, Valeriansäure. Es scheint aber, dass diese Versuche nicht mit der nöthigen Umsicht angestellt worden sind, und dass Rehling

die Valeriansäure mit der Buttersäure verwechselt habe, denn er spricht auch von einem Buttersäureäther.

Reinigungs-Verfahren bei der auf trockenem Wege dargestellten Säure.

Da die arzneilichen Wirkungen der Bernsteinsäure von dem flüchtigen Oele, welches bei der trockenen Destillation des Bernsteins zugleich mit den Dämpfen der Säure entweicht, zum Theile mit bedingt werden, so kann und soll auch die Pharmacie von der vervollkommneten chemischen Technik bei Darstellung dieser Säure keinen Nutzen ziehen. Es darf selbst die Reinigung der rohen Säure nicht so weit getrieben werden, dass in der Sucht, ein dem Auge gefälligeres Präparat zu liefern, eine Verunreinigung beseitigt werde, an die sich zum Theil die arzneiliche Wirksamkeit des Präparats knüpft. Von brenzlichem Oele stark braun gefärbte Krystalle können entweder durch nochmalige Sublimation bei sehr gelinder Wärme oder durch Pressen zwischen Filtrirpapier, und aufs höchste durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Andere Reinigungsmethoden vertragen sich nicht mit den Anforderungen, welche der Arzt an das Präparat stellt. Kocht man die rohe Säure mit verdünntem Scheidewasser, so krystallisirt dieselbe farblos beim Erkalten der Lösung, der Geruch nach Bernsteinöl ist aber verschwunden, dagegen ein moschusartiger an seine Stelle getreten. Chlorgas, das in eine Bernsteinsäurelösung geleitet wird, entfärbt die Säure vollständig, nimmt ihr auch den eigenthümlichen Geruch durch Veränderung des anhaftenden Oeles. Bei dieser Reinigung verliert man etwa $^1/_8$ vom Gewichte der rohen Säure, sie ist die entsprechendste um eine dem Photographen genügende Bernsteinsäure zu erhalten. Bei der Entfärbung der Bernsteinsäure mit Thierkohle erleidet man nicht unerheblichen Verlust.

Eigenschaften.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in Blättern oder Tafeln, oder in wasserhellen Säulen von saurem, etwas erwärmendem Geschmack, sie schmilzt bei 180°, siedet bei 235° und verdampft ohne allen Rückstand in weissen scharfen Dämpfen, die sich zu seidenglänzenden Nadeln verdichten, aber die Hälfte weniger Hydratwasser enthalten, als die aus Lösungen krystallisirte Säure; durch wiederholte Sublimation entwickelt sich Wasserdampf, bis die Säure ganz wasserfrei geworden ist. Durch Auflösen der wasserfreien Bernsteinsäure in Wasser wird wieder Bernsteinsäurehydrat gebildet.

Die Bernsteinsäure löst sich in 24—25 Theilen kalten und in 2—3 Theilen heissen Wassers, von kaltem Weingeist wird sie nur schwer, von kochendem dagegen sehr leicht (1 $^1/_2$ Theile), von Aether

aber nur wenig aufgelöst. Die Bernsteinsäure widersteht selbst den stärker wirkenden Oxydationsmitteln, so der Salpetersäure, der Chromsäure, einem Gemische von chlorsaurem Kali und Salzsäure, dem Chlorgas, sie verbrennt mit blassblauer Flamme und liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Kali Kleesäure. Wasserfreie Schwefelsäure bildet mit Bernsteinsäure eine braune zähe Masse von Bernsteinschwefelsäure, die in warzenförmigen Krystallen dargestellt werden kann.

Salze der Bernsteinsäure

Man betrachtet die Bernsteinsäure (C_4 H_2 O_3 + HO) als eine zweibasische Säure, und verdoppelt daher ihre Formel C_8 H_4 O_6 + 2 HO. In ihren neutralen Salzen sind 2 Aequivalente fixer Base von der Formel MO enthalten, in den sauren dagegen, die aber weniger leicht darstellbar sind, ist neben 1 Aeq. fixer Base 1 Aeq. Wasser enthalten, welches erst bei einer 100° übersteigenden Wärme ausgeschieden wird. Uebrigens bildet oft dieselbe Base durch Hinzutreten von verschiedenen Quantitäten Wasser in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften verschiedenartige Salze. Die meisten bernsteinsauren Salze lösen sich in Wasser, die darin unlöslichen lösen sich in essigsauren Kali, so dass bei Gegenwart dieses Salzes kein Metalloxyd durch Bernsteinsäure gefällt wird.

Reagentien

Um die Bernsteinsäure zu erkennen und von anderen Säuren zu unterscheiden, können folgende Eigenschaften benützt werden. Zunächst ihre Flüchtigkeit, wodurch sie von allen nicht flüchtigen organischen Säuren unterschieden ist, ferner durch ihr Verhalten gegen Kalksalze, insbesondere gegen Kalkwasser und Chlorcalcium, mit welchen sie einen Niederschlag hervorbringt, im Gegensatze zur Wein-, Trauben- und Citronensäure, welche durch Kalklösungen gefällt werden; von der Aepfelsäure unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen essigsaures Bleioxyd, welches in bernsteinsauren Lösungen einen Niederschlag erzeugt, der sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in dem Ueberschusse des Bleisalzes löslich ist, die Aepfelsäure dagegen bildet mit essigsaurem Bleioxyd eine Fällung, welche beim Kochen der Flüssigkeit harzartig zusammenbackt. Endlich wird die Bernsteinsäure in vollkommen neutralen Flüssigkeiten durch neutrale Lösungen vom Eisenchlorid gefällt, und auch freie Bernsteinsäure erzeugt, in Eisenoxydlösungen einen zimmtbraunen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak bedeutender wird. Indess versagt die Eisenoxydlösung bei einer mit Bernsteinöl verunreinigten Bernsteinsäure ihren Dienst, da diese Verunreinigung die Fällbarkeit des Eisenoxyds

durch überschüssiges Ammoniak verhindern kann. Von der Benzoesäure unterscheidet sich die Bernsteinsäure durch die verschiedene Krystallform, so wie durch das verschiedene Löslichkeitsverhältniss beider Säuren in Wasser.

Kriterien der Güte. Verfälschungen.

Der höhere Preis der Bernsteinsäure gibt häufig Veranlassung zu Verfälschungen. Die Bernsteinsäure soll blassgelb, nicht braun gefärbt sein, bei gelindem Erhitzen sich fast vollständig verflüchtigen und nur einen geringen kohligen Rückstand hinterlassen; in Weingeist muss sie sich vollständig und leicht auflösen. In dem aus Bernstein gewonnenen Präparate kann nebst grösseren Mengen brenzlichen Oeles auch Schwefelsäure vorkommen, sie ist durch Barytlösung leicht zu entdecken. Die aus äpfelsaurem Kalk bereitete Säure enthält dagegen häufig Gyps, der durch seine Feuerbeständigkeit, seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Fällbarkeit aus dieser Lösung mittelst Kleesäure leicht erkannt wird.

Man verfälscht die Bernsteinsäure am häufigsten mit anorganischen Salzen oder mit anderen organischen Säuren. Man tränkt Weinsäure oder Kleesäure, oder Alaun, Weinstein, saures schwefelsaures Kali, oder mit Salzsäure befeuchteten Salmiak mit Bernsteinöl, und setzt diese Substanzen für sich oder mit etwas echter Säure vermengt als Bernsteinsäure in den Handel. Von diesen Verfälschungen bleibt beim Glühen einer Probe auf Platinblech der Alaun und das saure schwefelsaure Kali unverändert, der Weinstein als kohlensaures Salz, das alkalisch reagirt, als weisse Salzmasse zurück, die Weinsäure entwickelt den Geruch nach gebranntem Zucker und hinterlässt viel kohligen Rückstand, der Salmiak verflüchtigt sich, aber eine Probe des Präparats erzeugt, mit salpetersaurer Silberlösung, versetzt einen weissen in Säuren unlöslichen Niederschlag, und entwickelt, mit Kali versetzt, Ammoniak, das sich an dem Geruche leicht erkennen lässt. Die Verfälschung mit Kleesäure entzieht sich beim Glühen gleichfalls der Entdeckung, aber in Wasser gelöst fällt dieselbe Gypslösung so wie andere Kalklösungen und der entstandene Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich. Eine allfällige Verfälschung mit Borsäure würde sich an dem feuerbeständigen Glührückstand durch die braune Färbung des Curcumaepapiers verrathen.

Vorkommen.

Die Bernsteinsäure kommt nicht bloss im Bernstein fertig gebildet vor, aus denn sie sich durch Auskochen mit Aether oder verdünntem kohlensaurem Kali erhalten lässt, sondern auch in fossilen

Hölzern, Coniferenzapfen, in Braunkohlen, in brenzlichen Oelen, die bei der Destillation von Retinasphalt erhalten werden, im Terpentin. Man hat sie in mehreren Pflanzen, in der Lactuca virosa und sativa, in Artemisia, im Absynthium, im Semen Cinnae (?), in Morus alba (?) gefunden. Heintz hat bernsteinsaures Natron in der Flüssigkeit der Echinoccenbälge der Leber entdeckt. Sie entsteht bei der Oxydation organischer Verbindungen, insbesondere bei der Fäulniss oder Gährung von Pflanzensäften, welche Asparagin, Aepfelsäure, Fumarsäure, Aconitsäure u. s. w. enthalten, Erbsenmehl, so wie die fettfreie Emulsion der süssen Mandeln geben, wenn sie durch faulen Käse bei Gegenwart von Kreide in Gährung versetzt werden, bernsteinsauren Kalk.

Bernsteins. der übrigen Pharmacopöen.

Nach der früheren Vorschrift vom Jahre 1834 sollte die Bernsteinsäure in den Apotheken selbst durch trockene Destillation des Bernsteins, Auflösen des krystallinischen Sublimats im wässerigen Destillationsproducte und Krystallisation dargestellt werden. Auch in einigen anderen Landespharmacopöen ist dieses Verfahren vorgeschrieben, so in Baden, Hessen, Baiern. Nach dem französischen und russischen Codex soll die sublimirte Bernsteinsäure gesammelt und aufbewahrt, dann die Destillation des Bernsteins bis zur Trockene fortgesetzt werden, um das Oleum Succini und den Liquor Succini acidus als besondere Präparate zu erhalten. Die Dubliner Pharmacopöe schreibt eine nochmalige Sublimation der rohen Bernsteinsäure vor, Schleswig-Holstein und Dänemark haben ein Acidum succinicum crudum und depuratum, ersteres soll aus chemischen Fabriken bezogen, letzteres aus dem ersteren durch Umkrystallisiren bereitet werden. Nach der sächsischen Pharmacopöe wird die käufliche Säure durch Kohle entfärbt und umkrystallisirt, die hamburgische und preussische Pharmacopöe lassen das Präparat aus chemischen Fabriken zum Arzneigebrauche zu, auch die hannoveranische, die aber ausdrücklich reine Bernsteinsäure verlangt und in der Beschreibung beifügt, dass sie farb- und geruchlos sein soll.

Chemische Constitution.

Die Bernsteinsäure kann man gewissermassen als den Repräsentanten einer Gruppe von organischen Säuren betrachten, welche nach der allgemeinen Formel $C_4\ H_{4-2}\ O_8$, oder wenn man sie nur als eine einbasische gelten lassen will, nach der Formel $C_4\ H_{4-1}\ O_4$ zusammengesetzt sind, und einerseits in der engsten genetischen Beziehung zu den sogenannten fetten Säuren, deren allgemeine Formel sich durch $C_4\ H_4\ O_4$ ausdrücken lässt, und anderseits zu jenen or-

ganischen Säuren stehen, die sich vorzüglich in den genussbaren säuerlich schmeckenden Früchten finden, als deren Repräsentant die Weinsäure gelten kann und welche den Atomencomplex C_4 H_2 O_4 in wechselnden multiplen Verhältnissen enthalten. Die von Dessaignes zuerst nachgewiesene Umwandlung der Buttersäure in Bernsteinsäure, und die Rückbildung dieser in Buttersäure, so wie die Bildung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Kalk, bei der Gährung endlich die Spaltung der Säuren der Weinsäuregruppe, in zwei Säuren, von denen die eine in die Reihe der fetten Säuren, die andere in die Bernsteinsäuregruppe gehört, erweisen den innigen Zusammenhang, in welchem diese Säurereihen zu einander stehen.

---

24. Acidum sulfuricum anglicanum.

Englische Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum concentratum crudum. Oleum Vitrioli anglicanum.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.
Sei vom sp. Gew. 1·840—1·845, und frei von Arsen.

Die Schwefelsäure gehört zu den unentbehrlichsten Materialien der chemischen Technik, sie wird fabriksmässig erzeugt und man unterscheidet im Handel zwei Sorten, die bezüglich ihrer Bestandtheile wesentlich von einander abweichen. Die eine Sorte, die sogenannte englische Schwefelsäure, wird auf synthetischem Wege durch Oxydation des Schwefels dargestellt, sie enthält der Hauptsache nach Schwefelsäurehydrat, die zweite Sorte ist das sogenannte Nordhäuseröl, böhmische Vitriolöl, die rauchende Schwefelsäure, sie wird auf analytischem Wege durch Zersetzung des schwefelsaurem Eisenoxyds dargestellt, und enthält nebst Schwefelsäurehydrat auch wasserfreie Schwefelsäure und schweflige Säure, häufig auch Selen, schwefelsaures Eisenoxyd, Kalk u. dgl. Die Verunreinigungen können bis $2\frac{1}{2}$—3 Procent betragen. Die englische Schwefelsäure ist nicht reiner, im Gegentheile sie enthält insbesondere in Rücksicht auf den medicinischen Gebrauch viel erheblichere Beimengungen, unter welchen als die constanteste Bleioxyd zu nennen ist. Da aber die englische

Schwefelsäure in viel grösserer Menge erzeugt, billiger im Preise und viel verwendbarer zu chemischen Präparaten ist, als das Nordhäuseröl, welches wegen seines Gehaltes an schwefliger Säure und wasserfreier Schwefelsäure zur Darstellung vieler Präparate sich minder eignet, so benützt man die englische Schwefelsäure in allen Fällen, wo die geringere Stärke derselben und ihre Verunreinigungen nicht in Betracht kommen, zu den pharmaceutischen Zwecken und insbesondere auch zur Bereitung der chemisch reinen Schwefelsäure.

Darstellung der englischen Schwefelsäure.

Die englische Schwefelsäure wird in den Bleikammern aus der schwefligen Säure bereitet, welche sich bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft bildet. Die schweflige Säure besitzt schon für sich die Eigenschaft, bei Gegenwart von Wasser auf Kosten des Sauerstoffs der Luft sich in Schwefelsäure zu verwandeln. Diese Umwandlung erfolgt augenblicklich bei Gegenwart einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs, insbesondere der Salpetersäure NO_5 HO, welche an die schweflige Säure SO_2 ein Aeq. Sauerstoff gibt, und dadurch zu Untersalpetersäure NO_4 reducirt wird.

Hierauf stützt sich das Princip der Schwefelsäurefabrikation im Grossen. Man benützt dabei aber auch das Verhalten der Untersalpetersäure zum Wasser und die Eigenschaft des Stickoxydgases, sich an der Luft in Untersalpetersäure zu verwandeln auf eine höchst vortheilhafte Weise.

Wird der Salpetersäure von der schwefligen Säure Sauerstoff entzogen und Untersalpetersäure gebildet, so zerlegt sich diese bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure, indem 2 Aequivalente derselben in den Process eintreten, $2\ NO_4 = NO_5 + NO_3$. Die Salpetersäure oxydirt abermals die noch vorhandene schweflige Säure, die salpetrige Säure aber bildet, wenn sie genügende Wassermengen vorfindet, Salpetersäure und Stickoxyd, $3\ NO_3 = NO_5 + 2\ NO_2$. Das Stickoxyd NO_2 nimmt den Sauerstoff der Luft auf und verwandelt sich in Untersalpetersäure, welche dieselben Metamorphosen abermals durchmacht, wenn es anders an den hierzu nöthigen Bedingungen, Wasser und Luft, nicht fehlt. Da hierbei immer wieder Salpetersäure gebildet wird, so kann fort und fort neu hinzutretende schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt werden. Man sieht hieraus, dass bei diesem Processe die Salpetersäure oder vielmehr das Stickoxydgas den Träger und Vermittler zwischen dem Sauerstoff der Luft und der schwefligen Säure spielt, beide letztgenannten Gase verhalten sich gegen einander indif-

ferent, tritt aber Stickoxydgas und Wasserdampf hinzu, so wird durch diese der Sauerstoff der Luft in eine Form gebracht, in welcher die schweflige Säure denselben aufnehmen und sich höher oxydiren kann. Wäre man also im Stande, neben dem Wasser in der Bleikammer auch die Luft fort und fort zu erneuern, dagegen den Stickstoff, der sich dem verbrauchten Sauerstoff proportional immer mehr in der Bleikammer anhäuft, und dadurch die Wechselwirkung der schwefligen Säure des Stickoxyds und der Salpetersäure hemmt, zu entfernen, ohne dass damit auch die letztgenannten Gase entweichen, so könnte mit der ursprünglich angewandten kleinsten Menge Salpetersäure ins Unendliche die Bereitung der Schwefelsäure aus der schwefligen Säure fortgesetzt werden. Da aber dieses wegen der indifferenten Natur des Stickstoffs nicht möglich ist, so wird behufs der Lüftung der Bleikammer von Zeit zu Zeit eine Unterbrechung nöthig, bei der nebst dem Stickstoff auch die verwerthbaren Gase verloren gehen.

Auf den guten Gang des Processes hat übrigens auch die Menge des Wassers einen bestimmenden Einfluss. Fehlt es an Wasser, so zersetzt sich die salpetrige Säure nicht in Stickoxyd unter Bildung von Salpetersäure, sondern sie bildet mit der vorhandenen Schwefelsäure eine krystallinische Verbindung, die sich an den Wänden der Bleikammer absetzt. Dadurch aber geräth der Process sehr bald ins Stocken, denn es fehlt zwischen dem Sauerstoff der Luft und der schwefligen Säure der Vermittler zur Oxydation. Diese Stockung im guten Fortgange des Processes lässt sich indess leicht und schnell beseitigen. Die krystallinische Verbindung wird schon durch das Wasser zersetzt, man hat daher nur zu sorgen, dass eine grössere Wassermenge in die Bleikammern einströme.

Durch dieses Verhalten der salpetrigen Säure wird auch die Grenze bezeichnet, bis wie weit die Schwefelsäure in den Bleikammern concentrirt werden darf. Liesse man die Schwefelsäure so sehr concentriren, dass sie selbst begierig Wasser anzieht, so tritt derselbe Uebelstand auf, welcher beim Einleiten von zu wenig Wasserdampf sich geltend macht, es bildet sich aus Wassermangel die krystallinische Verbindung und der Process der Schwefelsäureerzeugung stockt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es nicht vortheilhaft sei, die Schwefelsäure in der Bleikammer auf ein höheres spec. Gew. zu bringen als bis höchstens auf 1·63. Gewöhnlich lässt man die Schwefelsäure aus der Bleikammer ab, wenn sie ein spec. Gew von 1·45—1·50 zeigt.

Eine Säure von 1·63 spec. Gew. enthält gerade so viel Wasser als die Schwefelsäure überhaupt chemisch bindet, eine specifisch schwerere Säure würde sonach jedenfals der Umgebung das Wasser entziehend und dadurch hemmend auf die Umwandlung der salpetrigen Säure wirken; überdiess setzt eine concentrirtere Säure dem Processe auch dadurch eine Schranke, dass dieselbe Untersalpetersäure absorbirt und sie so hindert, Salpetersäure zu werden.

Lässt sich also ohne Beeinträchtigung der Operation eine concentrirtere Schwefelsäure in der Bleikammer nicht erzeugen, und ist es nicht zweckmässig, die Concentration bis zur äussersten Grenze zu treiben, so wäre es doch auch kein Gewinn, eine beträchtlich verdünntere Säure darzustellen, denn diese absorbirt schweflige Säure und erfordert eine grosse Menge Brennstoff, um sie durch Abdampfen zu concentriren. Man pflegt daher die Concentration der Säure in der Bleikammer auch nicht unter das spec. Gew. 1·35 sinken zu lassen.

Die Fig. 13 zeigt einen Schwefelsäureapparat neuerer Construction, bei dem auf die möglichst vollständige Ausbeutung der verwendeten Materialien, insbesondere des Stickoxydgases,

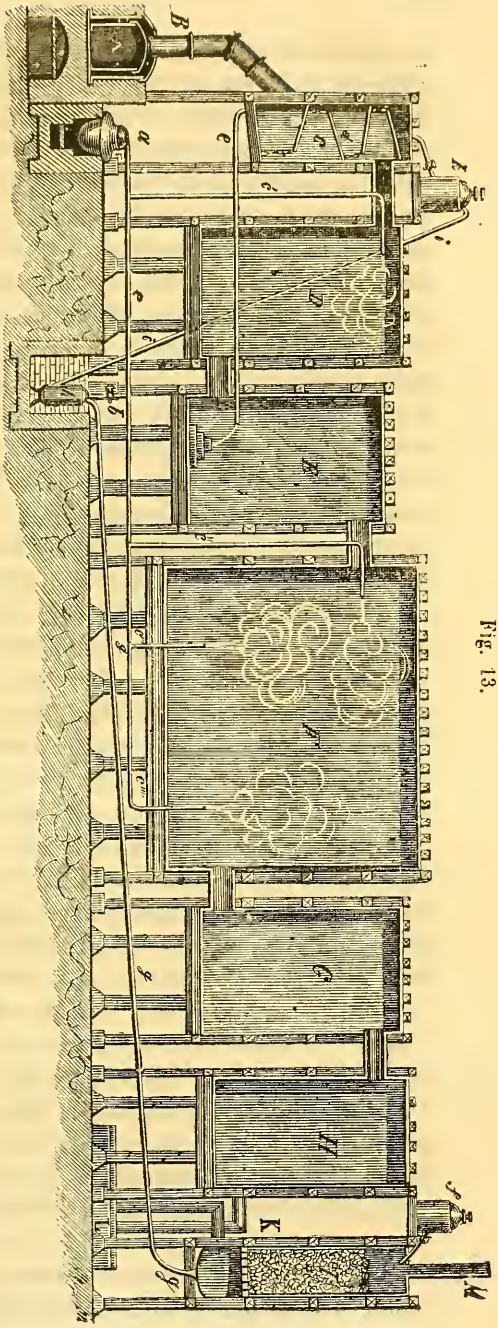


Fig. 13.

die grösste Rücksicht genommen ist. *A* ist der Zugofen, in welchem der Schwefel verbrannt wird, B die Röhre, durch welche die gebildete schweflige Säure in die kleine Vorkammer *C* gelangt, in der über Terrassen *d* von Steinzeug aus dem Gefässe *K* Salpetersäure abfliesst, die hier gebildete Schwefelsäure sammelt sich nebst der unzersetzt gebliebenen Salpetersäure am Boden der Kammer, und fliesst durch das Rohr *e* in die Kammer *E*, während die schweflige Säure und die Untersalpetersäure durch die am oberen Boden der Vorkammer angebrachte Zugröhre in die Kammer *D* gelangt, in welche durch die enge Röhre *c'* aus dem Dampfkessel *a* zugleich Wasserdampf einströmt, es beginnt bereits hier so wie in den folgenden Kammern *E* und *F*, in welche gleichfalls durch die Röhren *c''* *c'''* *c''''* Wasserdampf zuströmt, die oben beschriebene Umwandlung der Gase und die Bildung von Schwefelsäure. Was in diesen Räumen, wo die Bildung der Schwefelsäure vorzugsweise erfolgt, nicht verdichtet wird, gelangt durch die an den Seitenwänden angebrachten Zugröhren in die kleineren Kammern *G* und *H*, wo sich derselbe Process fortsetzt. Was auch hier der Verdichtung sich entzieht, wird durch die Röhre *K* in das Reservoir *L* geleitet, von wo sie in den Behälter *V* aufsteigen, der mit Coak- oder Bimssteinstückchen gefüllt ist, welche aus dem Gefässe *f* mit Schwefelsäure möglichst gleichförmig benetzt werden. Die hierzu verwendete Schwefelsäure enthält etwas Salpetersäure. Man lässt den Betrieb in den Bleikammern derart vor sich gehen, dass in den letzten Kammern *G* und *H* noch so viel sauerstoffhältige Luft sich vorfindet, um das abziehende Stickoxydgas zu Untersalpetersäure oxydiren zu können. Diese aber, nicht das Stickoxyd wird von der Schwefelsäure des Behälters *I* aufgenommen, und so für die weitere Benützung gewonnen, während die völlig entsauerstoffte Luft durch den Behälter bei der Oeffnung *M* abzieht. Die mit Untersalpetersäure geschwängerte Schwefelsäure fliesst aus *I* durch die Röhre *g* in das Reservoir *h*, von wo es durch die Heberröhre *i* in den Behälter *K* durch den Druck des Wasserdampfes getrieben wird, den man nach Oeffnung des Hahnes *b* aus dem Dampfkessel in das Reservoir treten lässt. Alle Kammern sind mit der grossen Kammer in entweder unmittelbarer oder mittelbarer Communication, in derselben sammelt sich die gebildete Schwefelsäure an, aus ihr zapft man von Zeit zu Zeit die Säure ab.

Um das überschüssige Wasser aus der abgezapften „Kammersäure“ zu entfernen, wird dieselbe in flache Bleipfannen geleitet, wo

sie bis zum spec. Gew. 1·75 eingedampft wird, ein weiteres Eindampfen ist in der offenen Pfanne nicht zulässig, weil einerseits bei dieser Concentration mit dem Wasserdampf bereits auch Schwefelsäure sich verflüchtigt, andererseits die Höhe so weit gestiegen ist, dass die Schwefelsäure die Bleipfannen angreift und dieselben zerfressen würde. Der Rest des Wassers, welcher noch entfernt werden muss, um die Säure auf den im Handel üblichen Concentrationsgrad zu bringen, wird durch Erhitzen der Schwefelsäure in Platinretorten beseitigt, die hierbei abdestillirte wässerige Schwefelsäure wird entweder in die Bleikammern zurückgegeben, oder für sich gesammelt, und da sie vollkommen rein ist, eingedampft, um ganz reine concentrirte Säure zu erhalten.

Ausbeute.

Zur Beurtheilung, wie weit die chemische Technik bereits bei der Schwefelsäurefabrikation gekommen ist, möge angeführt werden, dass man bei dem älteren Verfahren bis höchstens 200 Theile concentrirte Säure aus 100 Theile Schwefel erhielt, dass man gegenwärtig durchschnittlich 310 Theilen Säure gewinnt, und dass der Theorie nach 329 Theile erhalten werden sollten. Um die aus 100 Theilen Schwefel gebildete schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, werden 50 Theile Sauerstoff erfordert. Durch die in Fig. 13 ersichtliche Vorrichtung, mittelst welcher das Stickoxyd, wenn es die grössere Bleikammer passirt hat, in Untersalpetersäure verwandelt, und diese der entsauerstofften Luft entzogen und in die Bleikammer zurückgebracht wird, hat man den Bedarf an Salpetersäure, der bei dem früheren Verfahren bis 10 Procent vom Gewichte des Schwefels betrug, bis auf 4 Procente, also unter die Hälfte beschränkt. Um eine Säure von 1·50 spec. Gew. in der Bleikammer zu erzeugen, müssen für je 100 Theile Schwefel 250 Theile Wasser in dieselben gebracht werden. Bei einem Rauminhalt von 38.000 Cubikfuss werden täglich über 20 Centner concentrirter Säure gewonnen.

Darstellung der böhmischen Schwefelsäure.

Das Nordhäuseröl oder von seinem gegenwärtigen Erzeugungsort sogenannte böhmische Vitriolöl wird aus dem schwefelsauren Eisenoxyd dargestellt. Gewöhnlich verwendet man hierzu den sehr unreinen Eisenvitriol, welcher bei Darstellung dieses Salzes aus den Mutterlaugen erhalten wird, viel schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxyduloxyd enthält, und eben deshalb zur Abscheidung der Schwefelsäure besser sich eignet, als der reine Eisenvitriol, denn unter den schwefelsauren Salzen geben in höherer Temperatur vorzüglich jene die Schwefelsäure unzersetzt

a) aus Eisenvitriol

ab, deren Basen nach der allgemeinen Formel $M_2 O_3$ zusammengesetzt sind. Nach dieser Formel sind die Thonerde $Al_2 O_3$ und das Eisenoxyd $Fe_2 O_3$ gebildet, ihre schwefelsauren Verbindungen zerfallen in der Glühhitze geradezu in ihre Bestandtheile, die feuerbeständige Base bleibt als Rückstand, während die Schwefelsäure entweicht. Wird dagegen das schwefelsaure Eisenoxydul (der reine Eisenvitriol) geglüht, so entweicht die Schwefelsäure nicht unzersetzt, sondern es nimmt das Eisenoxydul zunächst Sauerstoff aus der Schwefelsäure auf, und verwandelt sich in Eisenoxyd, während schweflige Säure gasförmig entweicht; erst wenn alles Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt wurde, kann die Schwefelsäure unzersetzt abdestilliren. Bei diesem Processe betheiligen sich 2 Aeq. Eisenvitriol $FeO\ SO_3$, sie geben 1 Aeq. Eisenoxyd, entlassen 1 Aeq. Schwefelsäure unzersetzt, während das andere Aequivalent Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure zerfiel, $2FeO, SO_3 = Fe_2O_2$, $2SO_3 = Fe_2O_3$, SO_3, $+ SO_2$. Unter den günstigsten Umständen kann daher aus dem reinen Eisenvitriol nur die Hälfte der Schwefelsäure, welche darin enthalten ist, gewonnen werden, und die Ausbeute an letzterer wird in dem Verhältnisse steigen, in welchem das Eisenoxydul bereits auf andere Weise, z. B. durch Liegen an der Luft zu Eisenoxyd verwandelt wurde. Da, um eine sehr concentrirte Säure zu erhalten, der Eisenvitriol möglichst entwässert werden muss, so pflegt man bei der Darstellung des Nordhäuseröls den verwitterten und calcinirten Eisenvitriol zu benützen. Zur Destillation benützt man röhrenartige Retorten von Schmelztiegelmasse, die mit ähnlich geformten irdenen Vorlagen verbunden sind und in einem Galeerenofen eingesetzt, der heftigsten Glühhitze anhaltend ausgesetzt werden. Da der Eisenvitriol möglichst entwässert angewendet wird, so fehlt es der abdestillirenden Säure an der nöthigen Wassermenge, um sich völlig in Hydrat zu verwandeln, das Product der Destillation setzt sich sonach aus schwefliger Säure aus wasserfreier und wasserhältiger Schwefelsäure zusammen. Es versteht sich wohl von selbst, dass die Menge der wasserfreien Säure desto grösser sein müsse je trockener der Eisenvitriol angewendet wurde, und dass um so weniger schweflige Säure dem Destillate beigemengt sein werde, je oxydhältiger der Eisenvitriol ist, welcher zur Darstellung des rauchenden Vitriolöls verwendet wird.

b) aus Eisenvitriol mit Benützung der engl. SO_3

Gegenwärtig stellt man das rauchende Vitriolöl in der Art dar, dass man den stark ausgetrockneten und oxydreichen Eisenvitriol destillirt, und die entweichenden Dämpfe in Vorlagen ver-

dichtet, in welche man englische Schwefelsäure vorgeschlagen hat. Es enthält sonach die auf solche Weise dargestellte böhmische Schwefelsäure nebst ihren gewöhnlichen Verunreinigungen auch noch jene, welche in der englischen Schwefelsäure enthalten sind.

Eigenschaften der englischen.

Die englische Schwefelsäure stellt eine farblose oder von verkohlten Substanzen bräunlich gefärbte ölartige Flüssigkeit von 1·83 spec. Gew. dar. Sie zieht begierig Wasser an und verkohlt organische Stoffe, denen sie die Elemente zur Wasserbildung entzieht; mit Wasser vermischt bringt sie eine grosse Temperaturerhöhung hervor, indem sie einen Theil desselben chemisch bindet. Zum Sieden erhitzt, entweicht anfangs eine mehr wässerige Säure, bis der Siedepunkt 326° erreicht, wo dann die Concentration einen solchen Grad erreicht hat, dass auf 1 Aeq. Schwefelsäure ($SO_3 = 40$) gerade 1 Aeq. Wasser (HO = 9) kommt. Entfernt man den ersten Antheil des Destillates, so kann man bei fortgesetzter Destillation reines Schwefelsäurehydrat erhalten.

der böhmischen.

Die böhmische Schwefelsäure zeigt im Allgemeinen das Verhalten der englischen, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass sie vermöge ihres Gehaltes an wasserfreier Säure, die eine grosse Neigung hat Dampfform anzunehmen, weisse Nebel an der Luft ausstösst, indem sie sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Schwefelsäurehydrat verdichtet; dass sie schon bei gelindem Erwärmen Dämpfe entwickelt, welche in einer gut abgekühlten trockenen Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse von wasserfreier Schwefelsäure verdichtet werden; dass sie eben wegen ihres Gehaltes an wasserfreier Säure noch viel zerstörender auf organische Substanzen einwirkt, und mit Wasser gemischt eine noch bedeutendere Temperaturerhöhung erzeugt. Ihr spec. Gew. schwankt zwischen 1·854 — 1·90.

der wasserfreien SO_3.

Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine faserig krystallinische, zähe Masse, von spec. Gew. 1·97, wird bei 25° flüssig und fängt bereits bei 35° zu sieden an, sie löst Schwefel auf, vereinigt sich mit Jod zu einer krystallinischen Verbindung, und wirkt auf Wasser so energisch ein, dass sie mit demselben vermischt explodirt.

Hydrate der SO_3.

Die Schwefelsäure vereiniget sich mit Wasser in mehreren Verhältnissen, allgemein nimmt man an, dass sie 3 Hydrate bilde.

Das erste Schwefelsäurehydrat SO_3HO ist der Hauptmasse nach in der englischen Schwefelsäure enthalten, sie hat bei 15° C. das spec. Gew. 1·8426 und den constanten Siedepunkt bei

326°, bei 0° wird sie in offenen Gefässen, besonders wenn sie bewegt wird, starr.

Das zweite Schwefelsäurehydrat $SO_3\,2\,HO$ hat bei 15° C. das spec. Gew. 1·785, erstarrt bei + 8° und siedet bei 224°, aber es verdampft nicht unverändert, sondern entlässt vorherrschend Wasser unter stetigem Steigen des Siedepunktes. Man erhält es beim Verdampfen einer verdünnteren Säure bei einer 200° C. nicht übersteigenden Temperatur. Wegen ihrer leichten Krystallisirbarkeit kann sie auch aus der englischen Schwefelsäure, welche mehr als 1 Aeq. Wasser enthält, bei niederer Temperatur abgeschieden werden. Sie erstarrt zu grossen rhombischen Prismen.

Das dritte Schwefelsäurehydrat $SO_3\,3\,HO$ zeigt das spec. Gew. 1·632 (nach Jacquelein 1·666), hat keinen constanten Siedepunkt, fängt aber bei 170° zu kochen an, wobei aber, bis der Siedepunkt 200° erreicht hat, nur Wasser verdunstet. Dieses Hydrat erstarrt nicht mehr, selbst wenn die Temperatur weit unter 0° sinkt. Ungeachtet dieses Hydrat keine bestimmten physicalischen Charaktere zeigt, lässt man es doch noch als eine chemische Verbindung gelten, weil bei dem Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit so viel Wasser als zur Bildung dieses Hydrates erfordert wird, eine Verdichtung stattfindet, die sich schon durch die Temperaturerhöhung des Gemisches kund gibt.

Die Schwefelsäure zeigt das Eigenthümliche, dass wenn sie concentrirter ist, einige Procente Säuregehalt das spec. Gewicht fast gar nicht ändern, so z. B. zeigt eine Schwefelsäure, welche 80 Procente wasserfreier Säure enthält, bis in die dritte Decimalstelle dasselbe spec. Gewicht, wie die Säure von 79 Procent. Das spec. Gew. jener ist 1·8406, dieser 1·840.

Tabellen, aus welchen nach dem spec. Gewichte der Gehalt an wasserfreier oder wasserhältiger Säure ersehen werden kann, sind von Vauquelin, Darcet, Dalton, Ure, Richter und in neuester Zeit von Bineau entworfen worden. Da die Angaben Bineau's mit den in Ure's Tabelle vorkommenden, die am allgemeinsten Anwendung finden, nicht ganz übereinstimmen, so mögen die Tabellen Beider hier eine Stelle finden.

Tabelle über den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an wasserfreier Säure und an Säurehydrat von Ure bei 15·5° C.

Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.
1·8485	81·54	100	1·4860	48·92	60
1·8475	80·72	99	1·4760	48·11	59
1·8460	79·90	98	1·4660	47·29	58
1·8439	79·09	97	1·4560	46·58	57
1·8410	78·28	96	1·4460	45·68	56
1·8376	77·40	95	1·4360	44·85	55
1·8336	76·65	94	1·4265	44·03	54
1·8290	75·83	93	1·4170	43·22	53
1·8233	75·02	92	1·4073	42·40	52
1·8179	74·20	91	1·3977	41·58	51
1·8115	73·39	90	1·3884	40·77	50
1·8043	72·57	89	1·3788	39·95	49
1·7962	71·75	88	1·3697	39·14	48
1·7870	70·94	87	1·3612	38·32	47
1·7774	70·12	86	1·3530	37·51	46
1·7673	69·31	85	1 3440	36·69	45
1·7570	68·49	84	1·3345	35·88	44
1·7465	67·68	83	1·3255	35·06	43
1·7360	66·86	82	1·3165	34·25	42
1·7245	66·05	81	1·3080	33·43	41
1·7120	65·23	80	1·2999	32·61	40
1·6993	64·42	79	1·2913	31·80	39
1·6870	63·60	78	1·2826	30·98	38
1·6750	62·78	77	1·2740	30·17	37
1·6630	61·97	76	1·2654	29·35	36
1·6520	61·15	75	1·2572	28·54	35
1 6415	60·34	74	1·2490	27·72	34
1·6321	59·55	73	1·2409	26·91	33
1·6204	58·71	72	1·2334	26·09	32
1·6090	57·89	71	1·2260	25·28	31
1·5975	57·08	70	1·2184	24·46	30
1·5868	56·26	69	1·2108	23·65	29
1·5760	55·45	68	1·2032	22·83	28
1·5648	54·63	67	1·1956	22·01	27
1·5503	53·82	66	1·1876	21·20	26
1·5390	53·00	65	1·1792	20·38	25
1·5280	52·18	64	1·1706	19·57	24
1·5170	51·37	63	1·1626	18·75	23
1·5066	50·55	62	1·1549	17·94	22
1·4960	49·74	61	1·1480	17·12	21

Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.
1·1410	16·31	20	1·0682	8·15	10
1·1330	15·49	19	1·0614	7·34	9
1·1246	14·68	18	1·0544	6·52	8
1·1165	13·86	17	1·0477	5·71	7
1·1090	13·05	16	1·0405	4·89	6
1·1019	12·23	15	1·0336	4·08	5
1·0953	11·41	14	1·0268	3·26	4
1·0887	10·60	13	1·0206	2·46	3
1·0809	9·78	12	1·0140	1·63	2
1·0743	8·97	11	1·0074	0·8154	1

Bineau's Tabelle über das spec. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an wasserfreier Säure und an Säurehydrat.

Spec. Gew.	Baumé Grade.	Bei 0°.		Bei 15°.	
		Procente an Säurehydrat.	Procente an wasserfreier Säure.	Procente an Säurehydrat.	Procente an wasserfreier Säure.
1·857	66·6	100	81·6		
1·852	66·4	95	77·5		
1·846	66·2	92·5	75·5		
1·842	66	91·3	74·5	100	81·6
1·837	65·8	90·4	73·8	94·5	77·1
1·830	65·5	89·1	72·7	91·8	74·9
1·819	65	87·4	71·3	89·5	73·0
1·796	64	84·6	69·0	86·3	70·4
1·774	63	82·4	67·2	83·9	68·5
1·753	62	80·4	65·7	81·7	66·7
1·732	61	78·6	64·2	79·8	65·1
1·711	60	76·9	62·8	78·0	63·6
1·691	59	75·2	61·4	76·3	62·3
1·671	58	73·6	60·1	74·7	61·0
1·652	57	72·1	58·8	73·2	59·7
1·634	56	70·5	57·5	71·6	58·4
1·615	55	68·9	56·2	70·0	57·1
1·597	54	67·4	55·0	68·4	55·8
1·580	53	65·9	53·8	66·9	54·6
1·563	52	64·4	52·6	65·4	53·4
1·546	51	62·9	51·3	63·9	52·2
1·530	50	61·4	50·1	62·6	51·1

Spec. Gew.	Baumé Grade.	Bei 0°.		Bei 15°.	
		Procente an Säurehydrat.	Procente an wasserfreier Säure.	Procente an Säurehydrat.	Procente an wasserfreier Säure.
1·514	49	60	49·0	61·1	50·0
1·498	48	58·5	47·8	59·6	48·7
1·483	47	57·1	46·6	58·2	47·5
1·468	46	55·7	45·5	56·9	46·4
1·453	45	54·3	44·3	55·4	45·2
1·438	44	52·8	43·1	54·0	44·1
1·424	43	51·4	41·9	52·5	42·9
1·410	42	50·0	40·8	51·2	41·8
1·397	41	48·7	39·7	49·9	40·7
1·383	40	47·3	38·6	48·4	39·5
1·370	39	45·9	37·5	46·9	38·3
1·357	38	44·5	36·3	45·5	37·2
1·345	37	43·1	35·2	44·3	36·2
1·332	36	41·7	34·1	43·0	35·1
1·320	35	40·4	33·0	41·6	34·0
1·296	33	37·6	30·7	38·9	31·8
1·262	30	33·6	27·4	34·8	28·4
1·209	25	27·2	22·2	28·3	23·1
1·161	20	21·2	17·3	22·4	18·3
1·116	15	15·5	12·7	16·3	13·3
1·075	10	10·3	8·4	10·9	8·9
1·036	5	5·1	4·2	5·4	4·5

Wie aus dem bisher Erörterten sich ergibt, sind die fabriksmässig dargestellten Sorten Schwefelsäure nicht rein, sondern mit fremden Substanzen vielfach verunreiniget. Diese Verunreinigungen, welche sich häufig bis auf $2\frac{1}{2}$ — 3 Procente vom Gewichte der Säure erheben, beschränken die Verwendbarkeit der Säuren, insbesondere bei der Darstellung von chemischen und pharmaceutischen Präparaten, und sie müssen daher vor dem Gebrauche entfernt werden.

Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure.

Die beachtenswerthesten Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure sind arsenige Säure, Untersalpetersäure, Bleioxyd und andere fixe Basen, zuweilen Selen, Salzsäure, Salpetersäure. Meist ist die englische Schwefelsäure von organischen Stoffen braun gefärbt.

Arsenige Säure.

Die Verunreinigung mit arseniger Säure kommt bei Anwendung von arsenhältigem Schwefel oder von arsenhältigen Schwe-

felkiesen, wenn diese zur Entwicklung der schwefligen Säure benützt werden. Diese Verunreinigung macht die Schwefelsäure zum pharmaceutischen Gebrauche geradezu ungeeignet, denn es werden fast alle Präparate, die mittelst einer solchen Säure dargestellt werden, arsenhältig. Da eine arsenhältige Schwefelsäure auf höchst umständlichem Wege nur gereiniget werden kann, so thut man wohl besser, eine solche Waare geradezu zurückzuweisen.

Das zuverlässigste Prüfungsmittel, durch welches der Arsengehalt einer Schwefelsäure constatirt werden kann, ist der Marsh'sche Apparat, denn die Prüfung der käuflichen Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoffwasser gibt keine hinreichende Sicherheit. Enthält nämlich die Schwefelsäure Untersalpetersäure oder schweflige Säure, oder Eisenoxyd, so erleidet der Schwefelwasserstoff eine Zersetzung, es fällt Schwefel heraus, der bei einem geringen Arsengehalt die gelbe Färbung des gleichfalls ausgeschiedenen Schwefelarsens sehr leicht der Wahrnehmung entziehen kann. Englische Schwefelsäure ist immer bleihältig; durch Schwefelwasserstoff wird das Schwefelblei schwarz gefällt, dieser schwarze Niederschlag entzieht gleichfalls das gleichzeitig mitgefällte Schwefelarsen der Wahrnehmung, und um zu erfahren, ob in dem mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag Schwefelarsen enthalten sei, muss derselbe auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gewaschen, und dann mit Ammoniak digerirt werden, welches das Schwefelarsen auflöst, das Schwefelblei dagegen ungelöst lässt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Schwefelarsen durch Salzsäure mit seiner charakteristischen eigelben Färbung niedergeschlagen. Bei der Prüfung der Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff wird entweder die Schwefelsäure in eine grössere Menge Schwefelwasserstoffwasser getröpfelt, oder man verdünnt die zu prüfende Säure stark mit Wasser und leitet einige Stunden einen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoff durch die Mischung. Man lässt hierauf die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Probe vor dem Luftzutritt geschützt, also in dem wohlbedeckten Gefässe längere Zeit an einem mässig warmen Orte stehen. Erst wenn sich nach 24stündiger Digestion kein Niederschlag abgesetzt hat, kann man die Schwefelsäure für arsenfrei halten. Abgesehen von der geringeren Empfindlichkeit empfiehlt schon das Umständliche dieser Prüfungsmethode die Anwendung des Marsh'schen Apparates. Damit aber auch dieser nicht trüge, muss man sich vorerst überzeugen, dass die Säure nicht mit schwefliger Säure verunreiniget sei, und wäre dies der

Fall, so muss vorerst durch Erwärmen diese Verunreinigung entfernt werden.

Die Reinigung einer arsenhältigen Schwefelsäure ist umständlich. Man empfiehlt die Säure mit Wasser zu verdünnen, darauf Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einzuleiten, endlich nach mehrstündiger Ruhe an einem warmen Orte die überstehende Flüssigkeit vom abgeschiedenen Schwefelarsen zu decanthiren oder zu filtriren. Letzteres kann nur über einer Schichte von feinem Glaspulver oder Asbest geschehen, denn eine mit 2 bis 4 Theilen Wasser verdünnte Säure zerfrisst das Papier. Hat man concentrirte Säure nöthig, so muss die verdünnte Säure in flachen Schalen eingedampft werden, bis saure Dämpfe zu entweichen beginnen, man erhält dann eine Säure von etwa 1·73 spec. Gew. Um aber das Schwefelsäurehydrat darzustellen, müsste die so weit concentrirte Säure aus einer Glasretorte destillirt werden, bis der Siedepunkt bei 326° constant bleibt. Eine eben nicht sehr bequeme und gefahrlose Operation! — Reinigung davon.

Eine zweite sehr häufige, fast constante Verunreinigung der englischen Schwefelsäure ist die mit Untersalpetersäure, welche von jener sehr hartnäckig zurückgehalten wird, und zu deren Entfernung man beim Concentriren der Kammersäure dieser ein halbes bis $^1/_{10}$ Proc. schwefelsaures Ammoniak oder Schwefel zusetzt. Beide entziehen der Untersalpetersäure Sauerstoff und machen den Stickstoff (Ammoniak und Untersalpetersäure bilden Wasser und Stickstoff) oder Stickoxyd frei. Untersalpetersäure.

Um die Schwefelsäure auf einen Gehalt an Untersalpetersäure oder Salpetersäure zu prüfen, gibt man eine Probe der Säure in eine Epprouvette und lässt darauf eine Schichte von frisch bereiteter Eisenvitriollösung zufliessen. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten bildet sich eine braunrothe Färbung, die bei einem grösseren Gehalte von Untersalpetersäure intensiver, fast schwarz wird. Beim Schütteln der Flüssigkeit findet Aufbrausen und die Entwicklung gelber Dämpfe von Untersalpetersäure statt.

Eine dritte gleichfalls constant vorkommende Verunreinigung der englischen Schwefelsäure ist die mit Bleioxyd. Grössere Mengen dieser Verunreinigung werden schon beim Verdünnen einer Probe mit Wasser an dem weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd erkannt, das nur in der concentrirten Säure löslich ist. Geringere Spuren dieser Verunreinigung entdeckt der Schwefelwasserstoff durch Erzeugung eines schwarzbraunen Niederschlages. Bleioxyd.

Selen. Selen kommt im Nordhäuseröl häufiger als in der englischen Schwefelsäure vor; es ertheilt demselben eine dunkle ins Grüne ziehende Farbe, und fällt nach der Verdünnung mit Wasser in rothen Flocken nieder.

Schweflige Säure. Schweflige Säure findet sich im Nordhäuseröl, sie erzeugt beim Vermischen einer Probe mit Schwefelwasserstoffwasser eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel (vergl. pag. 76). Durch Erwärmen lässt sich diese Verunreinigung leicht entfernen.

Salzsäure. Salzsäure kommt in der Schwefelsäure wohl kaum und wenn, als zufällige Verunreinigung vor. Sie wird durch salpetersaures Silberoxyd in einer stark mit Wasser verdünnten Probe entdeckt.

Fixe Basen. Fixe Basen, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Kali bleiben beim Verdampfen einer Probe als Rückstand, die erstgenannten werden beim Neutralisiren einer Probe mit Ammoniak gefällt.

Reagentien auf Schwefelsäure. Um die Schwefelsäure selbst in Flüssigkeiten oder in Substanzen überhaupt zu entdecken, benützt man eine Lösung von Chlorbaryum, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag erzeugt.

Um jeder Täuschung bei Anwendung dieses Reagens von vorne herein zu begegnen, bereite man sich stark verdünnte wässerige Lösungen von der zu prüfenden Substanz, und setze derselben Salzsäure bis zur merklich sauren Reaction zu. Erst diese Mischung prüfe man mit der Barytlösung, ein entstehender Niederschlag kann nur von Schwefelsäure verursacht werden, denn die Barytverbindungen aller anderen Säuren bleiben in der sauer reagirenden Flüssigkeit aufgelöst. Ein ganz gleiches Verhalten zeigen lösliche Bleisalze.

Quantitative Bestimmung. Auch zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure, sie mag frei oder an Basen gebunden sein, benützt man eine Lösung von Chlorbaryum. Um den erhaltenen Niederschlag auf dem Filter ohne Verlust sammeln zu können, wird die Fällung aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit während der Siedhitze vorgenommen, wobei der schwefelsaure Baryt sich grobkörniger ausscheidet. Zur Entfernung des dem Niederschlag hartnäckig anhängenden Fällungsmittels muss heisses Wasser zum Aussüssen des Niederschlages benützt werden.

Die acidimetrische Probe. Um den Säuregehalt einer wässerigen Schwefelsäure zu ermitteln, dampft man entweder eine gewogene Menge der Säure über einer gewogenen Menge reinen (nicht kohlensäurehältigen) Bleioxyds zur Trockene ab, und ermittelt aus der Gewichtszunahme des

letzteren die Menge der wasserfreien Schwefelsäure, welche an das Bleioxyd gebunden ist und in der wässerigen Säure enthalten war, oder man benützt das pag. 12 erörterte acidimetrische Verfahren. Als Probeflüssigkeit dient auch hierbei die Lösung von 53·2 Grammen entwässerten kohlensauren Natrons zu 1000 Cubikcentimeter Wasser, und von der zu prüfenden Säure wiegt man, wenn der Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure ermittelt werden soll, 4·0 Gr., oder wenn der Gehalt an Schwefelsäurehydrat zu bestimmen ist, 4·9 Grammen ab. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Alkalilösung entsprechen auch hierbei den Procenten an Säure.

Wirkungen der Schwefelsäure auf den Organismus.

Ueber die Wirkungen der Schwefelsäure auf den thierischen Organismus gibt die Chemie folgende Andeutungen. Die concentrirte Schwefelsäure wirkt zunächst wegen ihres Strebens, anderen Verbindungen Wasser zu entziehen, und wegen ihrer Fähigkeit, aus den Elementen einer organischen Substanz dessen Bildung zu veranlassen, ätzend und zerstörend auf die unmittelbar betroffenen Gewebe ein. Zu dieser Wirkung gesellt sich als zweiter die Zerstörung ebenfalls fördernder Factor die grosse Temperaturerhöhung hinzu, welche bei der chemischen Verbindung des Wassers mit der Schwefelsäure frei wird. Aus diesen Gründen wirkt auch die Schwefelsäure um so zerstörender je wasserärmer sie ist. Eine Säure, die bereits so viel Wasser enthält, als sie chemisch binden kann, also vom spec. Gew. 1·63, kann die Gewebe allerdings noch ändern, auflösen, lockern, aber nicht mehr vernichten, statt der ätzenden Wirkung erzeugt sie am lebenden Organismus Reiz und in dessen Folge Entzündung. Es lässt sich sonach aus den Wirkungen, welche eine Schwefelsäure in dem lebenden Organismus erzeugt, auf ihre Concentration schliessen.

Gelangt die Schwefelsäure in die Blutmasse, so muss sie als die stärkste Säure auf nassem Wege vor allem die normalen Affinitätsverhältnisse in den salzartigen Verbindungen des Blutes und somit überhaupt die chemische Statik des Lebensprocesses stören. Ein längerer Gebrauch dieser Säure muss, selbst wenn sie sehr verdünnt gereicht wird, von den nachtheiligsten Folgen für den Organismus sein.

Gegenmittel.

Das wirksamste und den ohnehin schwer ergriffenen Organismus schonendste Gegenmittel bei Schwefelsäurevergiftungen ist gebrannte Magnesia, welche mit Zuckersyrup abgerieben in einem verhältnissmässig kleinen Volumen bedeutende Mengen Schwefelsäure zu neutralisiren vermag. Der Zuckersyrup leistet nicht blos als einhüllendes

Mittel, sondern auch dadurch erspriessliche Dienste, dass auch er mit der Schwefelsäure in Verbindung tritt, ohne deshalb ihre Vereinigungsfähigkeit mit der Bittererde aufzuheben. Kohlensaure Alkalien sind als Antidota minder passend, da sie durch die Entwicklung der Kohlensäure die ohnehin schwer verletzten Organe durch übermässige Ausdehnung der Gefahr einer Berstung preisgeben.

---

† 25. Acidum sulfuricum concentratum rectificatum.

Reine concentrirte Schwefelsäure.

Oleum Vitrioli depuratum.

℞

Englische Schwefelsäure . . . . . *zwei Pfund.*

Giesse sie mittelst eines langhalsigen Trichters in eine Glasretorte, die so gross ist, dass der halbe Rauminhalt leer bleibe, und verhüte beim Eintragen der Flüssigkeit eine Verunreinigung des Retortenhalses.

Nach Hinzugabe einiger Platinstücke werde die Retorte genügend abwärts geneigt in ein Sandbad gestellt und die Destillation in eine lose angelegte Vorlage begonnen. Das erste Sechszehntel der abdestillirten Flüssigkeit werde beseitiget, und dann die Destillation in eine neue zuvor erwärmte Vorlage bis auf einen Rückstand von *vier Unzen* fortgesetzt.

Man verhüte ein allzuheftiges Sieden, bei welchem der Retorteninhalt in die Vorlage geschleudert würde.

Die so rectificirte Säure werde in mit Glaspfropfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Sie sei ölartig flüssig, farb- und geruchlos, höchst sauer und ätzend, vollständig flüchtig, vom spec. Gew. 1·845.

Sie enthält in 100 Theilen 81 Theile wasserfreie Schwefelsäure.

Sie darf nicht mit Salpetersäure oder Untersalpetersäure, mit schwefliger Säure, mit arseniger Säure oder mit Metallen verunreiniget sein.

Die Schwefelsäure ist nicht blos zur Darstellung pharmaceutischer Präparate und zum äusserlichen, sondern auch zum inneren Gebrauche bestimmt. Schon der Bleigehalt der käuflichen Schwefelsäure schliesst ihre unmittelbare Verwendung als Arzneimittel aus, und macht die Reinigung der käuflichen Säure unerlässlich.

Diese Reinigung kann nur durch Rectification der englischen Schwefelsäure bewirkt werden. Die Pharmacopöe gibt eine genaue Vorschrift, wie hierbei vorzugehen sei, was in Hinsicht auf das Gefährliche dieser Operation nur zu loben ist.

Auseinandersetzung des Verfahrens und Cautelen.

Man nehme eine untubulirte oder des bequemeren Eingiessens der rohen Schwefelsäure wegen eine tubulirte Retorte, deren Tubulus aber mittelst eines Glaspfropfens gut verschliessbar ist, und giesse im ersteren Falle durch eine lange Trichterröhre, welche bis in den Bauch der Retorte reicht und in einer etwas weiteren Glasröhre steckt (vergl. Fig. 11 pag. 101), eine beliebige Menge Schwefelsäure hinein, jedoch so, dass die Retorte nicht weiter als bis zur Hälfte erfüllt wird. Hierauf ziehe man die Trichterröhre in die gleichsam als Hülse dienende Glasröhre zurück und entferne beide zusammen aus dem Halse der Retorte. Hierauf lässt man einen etwas stärkeren mehrfach gewundenen Platindrath oder Platinschnitzel vorsichtig an der Wand der Retorte hineingleiten oder man gebe in ihrer Ermanglung splitterige Quarzstückchen in dieselbe. Die Gegenwart dieser starren von der Schwefelsäure nicht angreifbaren Körper begünstigt die Entwicklung der schwefelsauren Dämpfe aus der siedenden Flüssigkeit, und vermindert dadurch das gefährliche Stossen, welches bei der Destillation der Schwefelsäure besonders dann sehr heftig wird, wenn sie grössere Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd aufgelöst enthält, das sich während der Destillation als schlammige Masse an den Retortenwandungen ansetzt, und dadurch ein stellenweises Ueberhitzen und in dessen Folge eine tumultuarische Dampfentwicklung veranlasst, bei der zuweilen selbst die Retorte zersprengt wird. Uebrigens nützt das Einlegen von Platindrath oder Quarz nur bei einer Säure, welche wenig Salze aufgelöst enthält, und auch hierbei nur bis zu einem gewissen Grade; sobald sich die Salzmasse unlöslich abscheidet, entsteht das stossende Kochen selbst bei Gegenwart von Platindrath.

Wichtig für die Erzielung eines reinen Productes und das gute Gelingen der Destillation ist die passendste Stellung der Retorte. Um das Uebers pritzen des Retorteninhaltes zu verhüten, darf dieselbe nicht mehr als zur Hälfte mit der Schwefelsäure erfüllt sein; um die schwefelsauren Dämpfe vollständig zu verdichten, wähle man eine Retorte mit langem Halse, an dem man noch ein passendes weiteres Glasrohr, jedoch ohne Lutum, anfügen kann. Damit die verdichtete

Schwefelsäure ungehindert abfliessen könne, gebe man der Retorte eine entsprechend nach abwärts geneigte Stellung.

Die Vorschrift räth die Retorte in ein Sandbad zu stellen. Wenn nun gleich die Anwendung eines Sandbades den guten Gang der Destillation nicht besser sichert, als dies bei der Destillation über freiem Feuer der Fall ist, so wird doch beim allfälligen Verunglücken der Operation hierdurch die Gefahr einer Beschädigung am meisten beseitiget, weil dabei ein Verspritzen der siedend heissen Schwefelsäure nicht leicht stattfinden kann. Für die Wahl eines Sandbades entscheidet vor allem die Menge der zu destillirenden Schwefelsäure. Bei einem grossen Bedarf an reiner Schwefelsäure, wo also zwanzig und mehr Pfunde auf einmal destillirt werden müssen, kann man die Destillation aus dem Sandbade nicht umgehen, denn Retorten von solcher Grösse können die Last der Schwefelsäure ohne allseitige Stütze nicht leicht ohne zu bersten ertragen. Ich habe mich bisher nicht überzeugen können, dass die Destillation von grossen Quantitäten Schwefelsäure eine gefährlichere Operation sei, als die kleinerer Mengen. In der hiesigen Militärmedicamentenregie wird die Rectification von 100 Pfund englischer Schwefelsäure auf einmal in Angriff genommen, und zwar in der Art, dass je 25 Pfund Säure aus einer Retorte, die bis zur Wölbung des Halses mit feinem Sand umhüllt ist, abdestillirt werden. Unter kaum merklichem Kochen dunstet die Schwefelsäure in die Vorlage über. Am Abende des einen Tages wird der Galeerenofen mit Kohlengrus angefüllt und dieser zum Anbrennen gebracht, am Abende des folgenden Tages ist die Destillation zu Ende. Es ist mir kein Fall bekannt, dass die Operation einmal verunglückte.

Kleinere Quantitäten Schwefelsäure können auf offenem Feuer abdestillirt werden, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Erwärmung der Retorte mehr von den Seitenwänden als vom Boden aus stattfindet. Dieser Anforderung kann auf verschiedene Art entsprochen werden. Man stellt die Retorte auf eine kurze Röhre von Eisenblech oder Thon, die auf dem Roste des Windofens ruht, derart, dass der Boden in dem Ausschnitte der Röhre liegt, und sonach vor der unmittelbaren Einwirkung des Kohlenfeuers geschützt ist. Um die Röhre herum legt man die glühenden Kohlen mit der Vorsicht, dass die Retorte selbst ringsum frei sei, denn durch eine anliegende glühende Kohle könnte leicht ein Zerspringen derselben erfolgen. Um dieses sicherer zu verhüten, umgebe man die Retorte mit einem Drathnetze. Man kann auch eine kleinere Blechschale auf den Rost des Windofens

stellen, und die Retorte in dieselbe so einsetzen, dass etwa ihr unteres Viertheil von der Schale umgeben wird, den leer gebliebenen Zwischenraum füllt man mit feinem Sande aus, den frei gebliebenen Theil der Retorte umgibt man bis zu ihrer Wölbung mit einem feinen Drathnetze, rund um dieselbe gibt man glühende Kohlen, mit der Vorsicht, dass das Anwärmen langsam erfolgt. Dann wird die Hitze bis zum Beginne der Destillation gesteigert und hierauf gleichmässig erhalten. Bei einem verhältnissmässig geringen Aufwande an Brennmateriale geht die Operation anfangs sehr gut von statten. Bei diesem seitlichen Erhitzen siedet die Schwefelsäure, einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, z. B. dem Aether ganz ähnlich, unter lebhaftem Wallen, ohne im Geringsten zu stossen, erst wenn eine grössere Menge schwefelsaures Blei- oder Eisenoxyd sich ausgeschieden hat, findet das Stossen statt, und kann dann durch kein Mittel mehr verhindert werden, weshalb man am besten thut, in diesem Momente die Destillation zu beenden.

Kleinere Mengen Schwefelsäure 1—1½ Pfund habe ich oft und ohne Anstand auf der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge destillirt. Gibt man, nachdem das Anwärmen langsam stattgefunden hat, dem Dochte eine solche Stellung, dass die Flamme die Retorte rundum bis wenigstens zum unteren Drittheile umfasst, so wird gleichfalls die Hitze mehr von der Seite als vom Boden aus der Schwefelsäure zugeführt, indem letzterer nicht von der Flamme, sondern von dem Luftstrome, der durch den Docht zieht, und dem Weingeistdampfe umgeben ist.

Als Vorlage dient ein vollkommen trockener Glaskolben, der gut in den Hals der Retorte passt, ohne aber demselben enge anzuliegen. Den Retortenhals oder die daran gefügte Glasröhre lässt man bis in den Bauch der Retorte reichen, damit die frei abfallenden Tropfen, die im Verlaufe der Destillation immer heisser werden, nicht die kalte Glaswand berühren, sondern direct in das bereits angesammelte Destillat fallen können. Bei Anwendung eines krummen Vorstosses kann auch die Standflasche als Vorlage benützt werden. Eine Abkühlung der Vorlage ist nicht nöthig, denn so stark darf die Destillation nicht betrieben werden, dass die schwefelsauren Dämpfe unverdichtet in die Vorlage gelangen könnten, man würde sich hierdurch der Gefahr einer Berstung entweder der Vorlage, oder bei stärkerer Spannung der Dämpfe, der Retorte selbst aussetzen.

Den Rath Mohr's, bei vorkommender Berstung der Retorte das

Feuer vorsichtig aus dem Ofen zu nehmen, und wenn der Hals derselben in etwas abgekühlt ist, die Retorte aus dem Ofen in eine bleierne Schale oder in ein Sandbad zu heben, möchte ich weder empfehlen noch befolgen, ich halte ihn überhaupt gar nicht ausführbar, ohne das Leben oder mindestens die Gesundheit in die Schanze zu schlagen. Die bei einem solchen Unfalle von dem Kohlenfeuer aufsteigenden schwefelsauren Dämpfe zwingen Einen, das Laboratorium zu verlassen, und man muss froh sein, wenn man Zeit gefunden hat, Thüre und Fenster zu öffnen, um durch einen raschen Luftstrom die Dämpfe bald aus dem Raume zu schaffen. Die siedend heisse concentrirte Schwefelsäure in einem geborstenen Glasgefässe vom Ofen wegzuheben wäre ein tollkühnes Wagniss, das durch die greifbare Nähe von Wassergefässen nichts an seiner Gefährlichkeit verliert.

Für Jene, welche mit Destillationen auf freiem Feuer minder vertraut oder ängstlicher sind, ist Otto's Rath sehr zu empfehlen, die Retorte mit Lehm, dem man etwas kohlensaures Natron, oder Borax oder Bleiglätte zur Frittung zusetzt, ein paar Linien dick zu beschlagen. Der Beschlag muss auch den Theil des Halses, der noch vom freien Feuer unmittelbar erhitzt wird, umhüllen. Ich umgebe die Retorte mit einem feinen Drathnetze und schütze auch den Theil des Halses durch ein solches, und glaube damit das Gleiche zu erreichen.

Theils um das überschüssige Wasser, welches in der englischen Schwefelsäure mehr als zur Bildung des ersten Hydrates enthalten ist, zu entfernen und allfällige flüchtige Verunreinigungen, z. B. Salzsäure, zu beseitigen, muss der erst übergehende Antheil des Destillates für sich aufgesammelt werden. Die im englischen Vitriolöl enthaltene überschüssige Wassermenge beträgt ungefähr 6 Procente; man muss daher mindestens das erste Sechszehntel, sicherer aber, um das geforderte spec. Gew. zu erhalten, $^1/_{12}$ des Destillates beseitigen. Um das zu Ende der Operation, wo die Salze am Boden der Retorte sich absetzen, eintretende heftige Stossen, wobei Säure in die Vorlage überspritzen könnte, zu verhüten, ist es gerathen, die Operation zu unterbrechen, wenn man diesem Momente nahe gekommen ist, was sich bei einiger Aufmerksamkeit leicht erkennen lässt; das wallende Sieden hört nämlich auf und der Dampf der Schwefelsäure entwickelt sich in Form grosser, über das Niveau sich erhebender Blasen, gleichzeitig hört man ein dumpfes Stossen, das bei weiterer Erhitzung immer stärker wird, so dass sich momentan unter heftiger Erschüt-

terung Retorte und Vorlage mit dichtem Dampf erfüllen. Lässt man, um noch einige Säuretropfen zu gewinnen, bis zu diesem Punkte die Destillation fortsetzen, so gefährdet man die Reinheit des bisher erlangten Destillates und gleichzeitig die Retorte, man hat im günstigsten Falle Zeit und Brennmaterial verloren und kommt in die Lage, eine jedenfalls unangenehme Operation noch einmal vorzunehmen. Will man schon sparen, so kann der erkaltete Retortenrückstand mit Wasser verdünnt und vom Bodensatze getrennt zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff u. dgl. aufbewahrt werden.

Kriterien der Reinheit.

Die chemisch reine Schwefelsäure, wie sie bei der Rectification der käuflichen erhalten wird, wenn die Vorschrift der Pharmacopöe genau befolgt wurde, muss farblos wasserhell sein, das vorgeschriebene spec. Gewicht haben, ohne Rückstand verdampfen, und darf bei der Verdünnung mit Wasser keinen weissen (von schwefelsaurem Bleioxyd) und auch keinen rothen Niederschlag (von Selen bewirkt) hervorbringen. Schwefelwasserstoff darf in der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure weder eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel (der die Gegenwart von Eisenoxyd oder schwefliger Säure anzeigt) verursachen, noch eine gelbe (von Arsen) oder eine schwarzbraune Fällung (von Blei, Kupfer) erzeugen. Eisenvitriollösung in grösserer Menge zugesetzt darf keine dunkle Färbung (bewirkt durch die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes) annehmen, endlich sollen Proben der mit Wasser verdünnten Säure 1. durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt (Chlor) werden, 2. mit Ammoniak übersättiget weder einen flockigen, rostbraunen (Eisenoxyd), noch einen weissen, gallertartigen Niederschlag (Thonerde) absetzen; 3. nach Zusatz von Kleesäure und Ammoniak keine weisse Fällung (von kleesaurem Kalk) erzeugen.

Hat Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag in der Schwefelsäure erzeugt, so muss die Gegenwart von Arsen insbesondere mittelst des Marsh'schen Apparates constatirt werden, damit man von der Anwesenheit dieser schädlichsten aller Verunreinigungen volle Ueberzeugung erlange, und dieselbe nicht übersehen werde.

Summarisch wird die Gegenwart von feuerbeständigen, die Schwefelsäure verunreinigenden Basen an dem Rückstande erkannt, der beim Verdunsten einer Probe zurückbleibt.

Der rectificirten reinen Schwefelsäure könnte auch die rohe,

durch Erhitzen bis zum Sieden, wasserhell und farblos gemachte Säure unterschoben werden. Ein so roher Betrug entdeckt sich sehr leicht durch die Anwesenheit der gewöhnlichen Verunreinigungen der rohen Säure, und insbesondere durch einen grösseren Gehalt an schwefliger Säure, die sich bei der Zerstörung der organischen Substanzen gebildet hat.

---

26. Acidum sulfuricum rectificatum dilutum.

Verdünnte reine Schwefelsäure.

Spiritus Vitrioli.

℞

Concentrirte reine Schwefelsäure . . . . . *eine Unze.*

Destillirtes Wasser . . . . . *sechs Unzen.*

Mische sie durch langsames Eintröpfeln der Säure ins Wasser.

Die wasserhelle, farblose Flüssigkeit sei vom spec. Gew. 1·090.

Sie enthält in 100 Theilen 11 Theile wasserfreie Säure.

Concentration der officinellen Säuren.

Die verdünnte Schwefelsäure der neuen Pharmacopöe weicht bezüglich ihres Säuregehaltes von der bisher in den Apotheken bereiteten nicht ab. Von demselben Säuregehalte sind die verdünnten Schwefelsäuren der dänischen, holländischen und amerikanischen Pharmacopöe, weniges schwächer ist die der russischen, welche das spec. Gew. auf 1·08 normirt, und der schwedischen, welche 1 Theil concentrirte Säure mit 8 Theilen Wasser mischen lässt. Fast alle übrigen und insbesondere die deutschen Pharmacopöen normiren die Verdünnung mit 5 Theilen Wasser und dem entsprechend das spec. Gew. auf 1·11 — 1·12.

Die Manipulation bedarf wohl kaum einer Erörterung. Am besten nimmt man die Verdünnung der concentrirten Säure in einem Glaskolben vor, in dem man die nöthige Menge Wasser abgewogen hat, die gleichfalls abgewogene Säure wird in einem dünnen Strahle in das vorher absichtlich in kreisende Bewegung gesetzte Wasser gegossen. Das Gefäss bedeckt man mit einem Uhrglase oder sonst, um das Hineinfallen von Staub abzuhalten, und wenn die Mischung

erkaltet ist, bringt man sie in die zu ihrer Aufbewahrung bestimmten Gefässe.

Die verdünnte Schwefelsäure muss dieselben Kriterien der Reinheit bestehen, wie sie bei der concentrirten angegeben wurden.

---

† 27. Acidum tannicum.

Gerbsäure.

Tannin.

℞

Grob zerstossene Galläpfel . . . . . *q. v.*

Gebe sie in einen gläsernen Scheidetrichter, der mit einem langen Halse versehen, an seinem Ende mit Baumwolle gefüllt und mit einem Korkpfropf verstopft ist, dann giesse von einer Mischung aus:

Aether . . . . . *vier Masstheilen,*

höchst rectificirten Weingeist . . . . *einem Masstheile*

so viel auf, als zur Bedeckung der Galläpfel erfordert wird.

Lasse sie 48 Stunden an einem kalten Orte stehen.

Dann werde der Kork entfernt und die tropfenweise ablaufende Flüssigkeit in einer Glasflasche gesammelt.

Die Galläpfel werden hierauf wieder mit einer neuen Portion derselben Mischung übergossen und die ablaufende Flüssigkeit mit der früher angesammelten gemischt in einer geräumigen Porzellanschale bei gelinder Wärme zur Trockene verdampft.

Der hierbei erhaltene trockene Rückstand wird gepulvert in einem gut verschlossenen Gefässe bewahrt.

Sie sei ein gelbliches Pulver von herbem, sehr zusammenziehendem Geschmack, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Die wässerige Lösung soll mit einer Auflösung des thierischen Leimes einen weisslichen elastisch zähen Niederschlag hervorbringen.

Vorbemerkungen.

Die alepischen oder sogenannten türkischen Galläpfel bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Gerbsäure, welche mittelst Aether von den übrigen Bestandtheilen am besten abgeschieden werden kann. Das eigenthümliche Verhalten der ätherischen Gerbsäurelösung bedingt aber eine besondere Behandlung der Galläpfel bei ihrer Extraction mit Aether.

Wird trockenes Galläpfelpulver mit alcohol- und wasserfreiem Aether ausgezogen, so erhält man eine zähe, syrupdicke Flüssigkeit, die sich von dem Galläpfelpulver nur durch Auspressen trennen lässt, aber von demselben nicht freiwillig abfliesst. Die durch Auspressen erhaltene Flüssigkeit ist nicht klar, sondern trübe, und kann, da sie sich nicht filtriren lässt, auch nicht klar erhalten werden. Um ein reineres Präparat zu erhalten, muss daher auf irgend eine Art die ätherische Gerbsäurelösung von dem Galläpfelpulver abgeschieden werden. Es geschieht dies bei Anwendung eines wasser- oder alcoholhältigen Aethers.

Bei Anwendung eines wasserhältigen Aethers gelingt jedoch die Extraction der Galläpfel nicht so vollständig. Mohr erklärt dies damit, dass das Wasser nur das Galläpfelpulver aufschwellt und es weniger durchdringlich für den Aether macht. Die hierbei erhaltene Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten, die untere, syrupdicke, ins Gelbliche ziehende hat man mit Pelouze für eine Auflösung der Gerbsäure in Wasser angesehen, Mohr hat aber gezeigt, dass diese Schichte eine Auflösung von Gerbsäure in Aether ist; die obere Schichte besteht aus überschüssigem Aether, der kleine Mengen Gerbsäure, ausserdem Gallussäure, Blattgrün und ein flüchtiges Oel (Guibourt) aufgelöst enthält. Auch die untere Schichte enthält bis ungefähr 1 Procent fremder Beimengungen, so dass das nach diesem Verfahren, welches fast von allen Pharmacopöen empfohlen ist, dargestellte Präparat keineswegs als vollkommen rein betrachtet werden kann.

Wird weingeisthältiger Aether zur Extraction der Galläpfel benützt, oder roher Aether, also wasser- und alcoholhältiger Aether, zur Darstellung der Gerbsäure verwendet, so erhält man ein dünnflüssiges Liquidum und eine grössere Ausbeute an Gerbsäure, die Scheidung in zwei Schichten findet aber nur bei einem gewissen Verhältnisse von Weingeist und Aether statt. Mischt man 8 Theile Aether mit 1 Theil Weingeist, so erhält man von der dicken Gerbsäureflüssigkeit nur mehr sehr wenig, und bei einem Verhältnisse von 4 Aether auf 1 Weingeist findet eine Abscheidung der dicken Flüssigkeit gar nicht mehr statt. Man hat daher, um eine möglichst reine Gerbsäure und doch ein verdrängbares Liquidum zu erhalten, empfohlen, den Zusatz von Weingeist nur auf das Nothdürftigste zu beschränken. Guibourt empfahl daher als das beste Extractionsgemisch 20 Theile wasserfreien Aether, der mit 1 Theil Weingeist

Verhältniss zwischen Aether und Weingeist

von 90 Procent versetzt ist. Sandrock, welcher Mohr's Versuche einer Prüfung unterzog, hält eine Mischung aus 1 Theil Alcohol auf 16 Theile Aether als das beste Mittel, wodurch die ätherische Gerbsäurelösung gehörig verflüssiget und rasch ohne besonderen Verlust verdrängt werden könne. Béral hat schon 1839 mit einem Gemisch aus 12 Theilen reinen Aethers, 3 Theilen Alcohol und 1 Theil Wasser gute Resultate erhalten. Mohr endlich empfiehlt geradezu ein Gemenge aus gleichen Raumtheilen Weingeist und Aether zur Extraction der Galläpfel. Das mit diesem Gemisch dargestellte Präparat hatte eine lichtgelbe, grünliche Farbe.

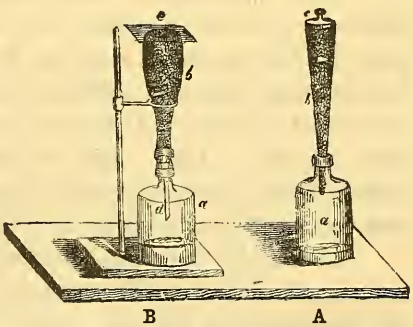
Mehrere vergleichende Versuche, bei welchen Aether in verschiedenen Verhältnissen mit Weingeist gemischt zur Extraction benützt wurde, haben ergeben, dass man unbeschadet der Reinheit des Präparates Béral's Mischung aus 4 Theilen Aether mit 1 Theil 90procentigen Alcohol (ohne Zusatz von Wasser) zur Extraction der Galläpfel benützen könne, dass aber bei einem grösseren Verhältnisse von Weingeist die Gerbsäure mehr schmutzig grüngelb und minder ansehnlich erhalten werde. Es wurde daher auch von der Pharmacopöe dieses Verhältniss von Aether und Weingeist zur Bereitung der Gerbsäure vorgeschrieben.

Bei der Darstellung dieses Präparates verfährt man auf folgende Art.

Darstellung im Verdrängungsapparate.

Man gibt grob gepulverte Galläpfel der besten Sorte in einen Verdrängungsapparat, Fig. 14 *A*, in dessen Spitze etwas Baumwolle locker gesteckt ist. In Ermangelung eines solchen Apparates kann man auch eine in einen längeren Hals ausgezogene Weinflasche *B* benützen, deren Boden abgesprengt und am Rande auf einem flachen Sandsteine abgeschliffen ist. Der Hals ist mit einem Pfropf verstopft, welcher eine in eine Spitze ausgezogene kurze Glasröhre *d* enthält, deren eines spitzig ausgezogene Ende mündet in die Flasche *a*, welche zur Aufnahme der ätherischen Flüssigkeit bestimmt ist, das andere Ende darf kaum über den Pfropf, der die Verdrängungsflasche verschliesst, hervorragen; über dasselbe legt man etwas Baumwolle,

Fig. 14.



damit das feinere Galläpfelpulver die Glasröhre nicht verstopfen könne. Um sowohl die Verdunstung der ätherischen Lösung als die Verunreinigung mit Staub u. dgl. während der Extraction zu verhindern, verschliesst man den Hals der Flasche, welche die abfliessende ätherische Lösung aufnimmt, mit einem Pfropf, durch welchen die Glasröhre geht. Je nachdem man diesen Pfropf fester oder loser eindrückt, findet das Abfliessen der ätherischen Gerbsäurelösung entweder gar nicht, oder nur langsam oder schneller statt. Bei einem ordentlichen Verdrängungsapparate ist zu demselben Zwecke der obere Boden der Flasche *a'* mit einem kleinen Glasstöpsel versehen. Um die Verdunstung des Aethers während der Zeit, als derselbe mit dem Galläpfelpulver in Berührung bleiben soll, zu verhüten, muss das obere weitere Ende der Verdrängungsgefässe mit einem gut passenden Deckel *c* verschlossen sein, und der ganze Apparat an einem kühlen Orte stehen. Eine 24stündige Maceration ist hinreichend, um die Galläpfel mit Aether genügend zu durchdrängen.

Das Galläpfelpulver soll nicht mehr als 2 Drittheile vom Raume des Verdrängungsapparates einnehmen, es darf auch nicht zu fest eingepresst werden, indem sonst die Flüssigkeit keinen Raum zum Abfliessen findet.

Vom weingeisthältigen Aether wendet man so viel an, als zur völligen Durchtränkung des Galläpfelpulvers nöthig ist. Um in dieser Beziehung das richtige Mass zu treffen, setzt man anfangs dem Galläpfelpulver ungefähr das gleiche Gewicht von der Aethermischung zu. Hat sich diese nach einiger Zeit in das Pulver eingesaugt, so giesst man noch so viel nach, dass letzteres gerade bedeckt wird.

Nach 24stündigem Stehen lüftet man zuerst den Pfropf von der Flasche *a*, hierauf den Deckel des Verdrängungsgefässes *e* in der Art, dass die Luft in dem Masse aus der Flasche *a* austreten und in den Verdrängungsapparat *b* eindringen kann, als die ätherische Lösung niedersinkt. Hört das Abfliessen der gerbsauren Lösung auf, so giesst man neuerdings Aether auf das Galläpfelpulver und lässt denselben ohne weitere Maceration wieder abfliessen, um solcher Art die zuerst angewandte Mischung völlig zu deplaciren.

Die in der Flasche *a* gesammelte Flüssigkeit wird wie sie ist in einer flachen Porzellanschale bei gelinder Wärme verdunstet und die rückbleibende klebrige Masse im Trockenofen völlig von der ziemlich hartnäckig zurückgehaltenen Flüssigkeit befreit. Man erhält eine poröse, glänzende Masse von schwach gelblicher Farbe.

Es ist kein besonderer Vortheil, aus der erhaltenen gerbsauren Lösung den Aetherweingeist durch Destillation zu gewinnen. Der Destillationsrückstand bleibt an den Gefässwänden so hartnäckig haften, dass er aus gewöhnlichen Retorten oder Kolben nicht entfernt werden könnte. Bei Darstellung grösserer Mengen Gerbsäure wäre aber Mohr's Beispiel nachzuahmen und eine weite Porzellanbüchse mit einem Helm aus Weissblech versehen zu lassen, die dann als Destillationsgefäss und Abrauchschale zugleich benützt werden könnte.

Darstellung nach Leconnet.

In einigen Pharmacopöen, z. B. der badischen und hamburgschen, ist Leconnet's Methode der Gerbsäurebereitung vorgeschrieben. Nach derselben wird das Galläpfelpulver in einem verschliessbaren Gefässe mit wasserhaltigem Aether zu einem Brei angerührt und dann 24 Stunden macerirt. Darnach presst man zwischen Leinen aus, rührt die ausgepresste Masse neuerdings mit Aether an und presst wieder nach 24 Stunden aus. Während der Zeit wird das Seihetuch in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, damit es nicht austrocknen könne. Die ausgepresste Flüssigkeit wird mit der ersterhaltenen vermischt und dann verdunstet. Damit das Leinenzeug beim Pressen nicht berste, wende man fein gepulverte Galläpfel und mässige Druckkraft an.

Mehrfache Erfahrungen sprechen dafür, die Galläpfel vor Behandlung mit Aether an einem feuchten Ort liegen zu lassen, wodurch die vollständigere Erschöpfung derselben begünstiget wird.

Ausbeute.

Die Ausbeute an Gerbsäure wechselt nach der Güte der Galläpfel und nach der Darstellungsmethode. Pelouze erhielt bei seiner Methode 35 — 40, Leconnet 60, Dominé nach dem modificirten Leconnet'schen Verfahren, wobei die 2. Maceration mit Aether, dem 6 Proc. Wasser zugemischt sind, geschieht, 66, Guibourt 65, Mohr 72, Buchner 77 Procente Gerbsäure. Die gegenwärtig im Handel vorkommenden chinesischen Galläpfel liefern nach Stein's Angaben 69·14, nach Brande 75 Procente Gerbsäure. Stein's Galläpfel enthielten nahe 13 Proc. Wasser, Buchner's Galläpfel waren bei 100° getrocknet. Nach Mohr's Versuchen mit einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Aether und Weingeist sind 78 Procente lösliche Bestandtheile in den Galläpfeln überhaupt enthalten.

Eigenschaften

Die Gerbsäure ist eine amorphe, im reinen Zustande farblose, meist aber gelblich gefärbte, poröse Masse, von höchst adstringirendem Geschmack und saurer Reaction. Am Lichte nimmt sie eine dunklere Färbung an. Die Gerbsäure verträgt keine höhere Tempe-

ratur, ohne Zersetzung zu erleiden. Schon über 120° erhitzt, fängt sie an Kohlensäure zu entwickeln. Man muss daher beim Austrocknen der Säure sehr vorsichtig sein, sie verkohlt leicht und entzündet sich mit einer glänzenden Flamme, worauf eine sehr leicht verbrennliche Kohle zurückbleibt. Bei der trockenen Destillation bläht sie sich auf, entwickelt anfangs einen dicken Rauch und brennbare Gase, dann folgt ein gelbliches Oel und ein Liquidum, das beim Erkalten zu farblosen Krystallen von Brenzgallussäure gesteht. Die Temperatur, bei welcher die Bildung der Brenzgallussäure am besten erfolgt, liegt bei 215°, bei höherer Temperatur treten andere Zersetzungsproducte auf.

Die Gerbsäure löst sich leicht und vollständig in Wasser, aus einer etwas concentrirten Lösung kann sie aber durch Salze, z. B. durch salpetersaures, schwefelsaures, essigsaures Kali, Chlorkalium u. dgl. gefällt werden. Mit den stärkeren, insbesondere mit anorganischen Säuren, selbst mit Bor- und Arsensäure, bildet die Gerbsäure Verbindungen, die zwar im reinen Wasser und in Alcohol, aber nicht in überschüssigen Mineralsäuren löslich sind.

Die Gerbsäure löst sich in wasserhältigem Weingeist und in wasserfreiem Aether. Die ätherische Lösung ist syrupdick und lässt sich mit überschüssigem Aether nicht mischen, setzt man Wasser zu, so scheidet sich dieses als specifisch schwerste Schichte ab. Bei Hinzufügung von etwas mehr Weingeist erhält man aber eine homogene Flüssigkeit.

Die wässerige Lösung der Gerbsäure erleidet an der Luft eine Veränderung, sie verliert ihre Durchsichtigkeit und setzt eine schwach graue, krystallinische Substanz — Gallussäure — ab, diese Umwandlung geht bei Gegenwart von Bierhefe oder Galläpfelpulver, in welchem eine stickstoffhältige Substanz als Ferment wirkt, auch bei Abschluss der Luft rasch vor sich. Bereits bei Acidum gallicum pag. 58 wurde angeführt, dass die Gerbsäure unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien gleichfalls in Gallussäure verwandelt werde. Lässt man eine alkalische Lösung der Gerbsäure an der Luft stehen, so nimmt sie Sauerstoff auf und färbt sich in einigen Tagen tief dunkelroth. Kocht man eine solche Lösung einige Stunden lang, so wird sie braunschwarz, im ersteren Falle hat sich Tannoxylsäure, im letzteren Gallhuminsäure gebildet. Salpetersäure oxydirt die Gerbsäure in Kleesäure und in Zuckersäure.

Salze. Die Gerbsäure vereiniget sich mit den Basen zu meist nicht krystallisirbaren Salzen, von welchen nur die alkalischen, wenn sie nicht

überschüssige Säure enthalten, im Wasser leicht löslich sind. Die freie Gerbsäure fällt die meisten Metallsalze aus ihren Lösungen, was vorzüglich dadurch bewirkt wird, dass die Gerbsäure sich sowohl mit der Säure als mit der Base des Salzes verbindet. Die gerbsauren Salze fällen die Leimlösung nicht und zersetzen sich im aufgelösten Zustand um so schneller, je mehr überschüssige Base sie enthalten. Eigenthümlich ist das Verhalten der Galläpfelgerbsäure zum Brechweinstein, sie erzeugt in demselben allerdings eine reichliche Fällung von gerbsaurem Antimonoxyd, in der Flüssigkeit bleibt aber Antimonoxyd, welches selbst durch einen grösseren Ueberschuss von Gerbsäure nicht abgeschieden werden kann.

Reagentien.

Die charakteristischen Reagentien, mittelst welchen die Gerbsäure erkannt werden kann, sind zunächst eine Leimlösung, welche von der Gerbsäure weiss gefällt wird; hat man keinen Ueberschuss von Gerbsäure zugesetzt, so löst sich beim Erwärmen der Niederschlag wieder auf. Durch ein Stück Blase oder Haut kann aus einer Lösung alle Gerbsäure vollständig gebunden und abgeschieden werden, was bei Anwendung von Leimlösung nicht der Fall ist. Durch diese Reaction ist die Gerbsäure von der Gallussäure sowohl zu unterscheiden als zu trennen. Eisenoxydlösungen erzeugen in gerbsäurehältigen Flüssigkeiten, wenn diese neutral sind, eine tief dunkelblaue Färbung. Diese Reaction hat die Gerbsäure mit der Gallussäure gemein. Als dritte gleichfalls empfindliche Reaction kann noch das Verhalten der Gerbsäure zu Alkalien benützt werden. Wird eine gerbsäurehältige Flüssigkeit mit Alkali versetzt an der Luft stehen gelassen, so nimmt sie bald eine blutrothe Färbung an.

Kriterien der Reinheit.

Die reine Gerbsäure muss farblos oder blass gelb gefärbt sein, sich sowohl in Wasser als in Aether vollständig lösen, schon bei mässigen Hitzegraden zersetzt werden und ohne Rückstand zu lassen verbrennen, Brechweinsteinlösungen und den Leim fällen, beim Erhitzen bis 215° Brenzgallussäure liefern.

Verhalten zu organischen Substanzen.

Die Gerbsäure fällt Auflösungen von Stärke, von Pflanzeneiweiss, Kleber, Thieralbumin; sie vereiniget sich mit einem grossen Theil von animalischen Stoffen, mit dem Gewebe der Haut, der Sehnen und Aponeurosen, mit den Muskelfasern, mit dem Zellgewebe; auf den Schleimstoff dagegen ist die Gerbsäure ohne Wirkung. Mit den Pflanzenbasen bildet sie in Wasser unlösliche Verbindungen.

Arzneiliche Wirkungen.

Bei Beurtheilung der arzneilichen Wirkungen der Gerbsäure sind in chemischer Beziehung folgende Eigenschaften zu beachten.

Die Gerbsäure gehört zu jenen Verbindungen, deren Zusammensetzung eine lose ist, schon geringfügige Einwirkungen bringen eine Störung der Gleichgewichtslage hervor, und veranlassen eine Umsetzung der Atome und die Bildung neuer Verbindungen. Fermente, Säuren und Alkalien veranlassen eine Zersetzung, die Zersetzungsproducte zeichnen sich durch die Neigung aus, Sauerstoff zu absorbiren. Andrerseits darf nicht übersehen werden, dass die Gerbsäure besonders leicht mit jenen Bestandtheilen des Thierorganismus sich vereiniget, deren Grundlage leimgebendes Gewebe ist, oder solches wenigstens eingebettet enthält, und dass diese Verbindungen höchst widerstandsfähig gegen äussere Einwirkungen sind. Nach dem Genuss von Gerbsäure tritt im Harne Gallussäure auf.

Vorkommen. Die Gerbsäure, welche aus den Galläpfeln von Quercus infectoria dargestellt wird, findet sich in fast allen Theilen dieser Quercusart. Höchst wahrscheinlich ist die Gerbsäure des Sumach und jene, welche sich in den jüngeren Zweigen von Rhus coriaria findet, so wie die aus den Bassoragalläpfeln (sogenannten chinesischen), die von dem Stich einer Aphis auf Rhus semialata hervorgebracht werden, mit der Galläpfelgerbsäure identisch. In der bei uns gewöhnlich vorkommenden Eiche Quercus Robur, so wie auch in den Galläpfeln, welche durch den Stich von Cynips Quercusfolii auf den Blättern derselben hervorgebracht werden, ist eine andere Gerbsäure enthalten, die Berzelius im Gegensatz zu ersterer, welche man Acidum gallotanicum nennt, mit dem Namen A. quercitanicum bezeichnet. Diese gibt bei der trockenen Destillation keine Brenzgallussäure.

Arten der Gerbsäure. Ausser diesen Gerbsäuren finden sich noch in sehr vielen Pflanzen ähnliche Körper, welche gleichfalls Lackmus röthen, herb zusammenziehend schmecken, Eisenoxydsalze schwarzblau oder grün färben, den Leim fällen und die Häute gerben. Man theilte sie nach ihrem Verhalten zu Eisenoxydsalzen in eisenbläuende und eisengrünende Gerbstoffe. Erstere findet man in den Quercusarten, in Sanguisorba offic., Polygonum Bistorta, Arbutus uva ursi, Lythrum Salicaria, Punica Granatum, Vaccinium Myrtillus u. s. w. Eisengrünende Gerbstoffe finden sich in den Pflanzen der Familie der Rubiaceen, Ericineen, in Tannen und Fichten, im Catechu, im Gummi Kino u. s. w. Dieser Eintheilung fehlt aber ein durchgreifendes Princip, denn die Färbung der Eisenlösung durch diese Säuren wird durch die Anwesenheit anderer häufig

zugleich in dem Pflanzenauszug enthaltenen Stoffe modificirt, so z. B. färbt die Galläpfelinfusion bei Gegenwart von Essig-, Wein- und Citronensäure die Eisenoxydsalze grün, und die eisengrünenden Gerbstoffe erzeugen bei Gegenwart von freiem Alkali eine blaue Färbung. Wichtigere Unterscheidungsmerkmale bieten ihre Verwandlungsproducte bei höherer Temperatur, so wie ihr Verhalten zu Säuren und zur Brechweinsteinlösung. Indessen sind alle diese Gerbsäuren noch viel zu wenig studirt, und auch über ihre Constitution hat man noch bei weitem keine Gewissheit. Einige derselben geben unter Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei höherer Temperatur Zucker, viele andere Gerbsäuren nicht. Man hat daher noch keineswegs hinreichende Gründe, die Gerbsäuren überhaupt als gepaarte Verbindungen, deren Paarling Zucker ist, zu erklären. Die aus den gerbsauren Salzen abgeleiteten Formeln lassen sich auf die von ihren Zersetzungsproducten abgeleiteten nicht zurückführen. Nach Strecker ist die Gerbsäure eine gepaarte Zuckerverbindung (vergl. pag. 59) und er gibt ihr demzufolge die Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$, nach Anderen wird ihre Formel mit $C_{14}H_6O_{10}$ ausgedrückt, Berzelius gab ihr die Formel $C_{18}H_8O_{12}$. Constitution.

---

28. Acidum tartaricum.

Weinsteinsäure.

Acidum Tartari. Sal essentiale Tartari.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es sollen farblose, prismatische oder tafelförmige, geruchlose Krystalle sein, die angenehm sauer, etwas bitter schmecken, an der Luft unveränderlich, in ihrer halben Gewichtsmenge kalten Wassers, schwer in Alcohol löslich und in erhöhter Wärme ohne Rückstand verbrennbar sind.

Sie muss frei von Schwefelsäure, Gyps und Metallen sein.

Allgemeine Bemerkungen.

Die Weinsäure lässt sich nur im Grossen auf eine vortheilhafte Weise darstellen, sie kommt auch im Handel in einem Grade der Reinheit vor, in welchem sie unbedenklich als Arzneimittel verwendet werden kann. Ueberdies liefert die Darstellung dieses Präpa-

rates im Kleinen keineswegs ein reineres Product. Indem die Pharmacopöe das Fabrikserzeugniss als zum Arzneigebrauch zulässig erklärt, schliesst sie aber durch Angabe der wichtigeren Eigenschaften der tadellosen Waare und Bezeichnung der gewöhnlicheren Verunreinigungen, die schlechtere Handelssorte als unzulässig aus.

Der Apotheker hat daher nur dafür zu sorgen, dass er sich entweder eine reine Waare verschafft oder die unreinere käufliche Sorte einer Reinigung unterzieht, wobei er übrigens keinen Gewinn, eher materiellen Schaden zu tragen haben dürfte. Chemisch reine Weinsäure kommt übrigens im Handel nicht vor, und die Entfernung der gewöhnlichsten Beimengungen, die in der käuflichen Weinsäure enthalten sind, lässt sich auch nicht durch ganz einfache Manipulationen bewerkstelligen. Auf diesen Umstand muss bei der Prüfung des officinellen Präparates Rücksicht genommen werden. Von dem Apotheker fordern, er solle eine chemisch reine Weinsäure dispensiren, heisst ihm ein offenbares Unrecht zufügen; die Handelswaare kommt nicht absolut rein vor und die Pharmacopöe gibt auch keine Vorschrift, wie die letzte Spur von Verunreinigungen zu entfernen sei. Die Forderung der Pharmacopöe, das Präparat soll von Schwefelsäure und Kalk frei sein, kann daher nicht im wörtlichsten Sinne genommen werden, offenbar sollte damit nur eine gröbere Verunreinigung mit den genannten Stoffen ausgeschlossen werden.

Verunreinigungen. Wie sich aus der unten anzuführenden Darstellungsweise der Weinsäure ergeben wird, lässt sich eine Verunreinigung des fabriksSchwefelsäure. mässig dargestellten Präparates mit Schwefelsäure nicht vermeiden. Haftet eine erhebliche Menge Schwefelsäure an den Weinsäurekrystallen, so sind diese feucht, und werden Krystalldrusen zerdrückt, so zeigen sich die Bruchflächen sichtlich nass und benetzen das Papier, auf welches man die Krystalle ausbreitet; diese geben auch ein feuchtes Pulver. In diesem Grade verunreinigte Weinsäure ist zurückzuweisen, sie enthält meist noch Kalk und hat gewöhnlich eine ins schmutzig Weisse ziehende Farbe von der Mutterlauge, die sie in grösseren Mengen eingeschlossen enthält. Um die Gegenwart der Schwefelsäure durch ein directes Reagens nachzuweisen, übergiesst man eine gepulverte Probe der Weinsäure mit Wasser, trennt dieses von den ungelöst gebliebenen Krystallen durch Decanthiren und versetzt es mit einigen Tropfen einer Chlorbaryumlösung; je nach der Menge des entstehenden Niederschlages lässt sich approximativ die Verunreinigung mit Schwefelsäure abschätzen. Um jedoch hierbei

keiner Täuschung zu unterliegen, muss man zu dem Niederschlag etwas verdünnte Salzsäure geben, denn hätte man eine grössere Menge Chlorbaryum zugesetzt, so fällt weinsaurer Baryt nieder, der jedoch von der Salzsäure sogleich gelöst wird.

Eine andere ebenso häufige Verunreinigung der käuflichen Weinsäure ist die mit Kalk. Um über die Gegenwart und die Menge dieser Verunreinigung eine unzweideutige Auskunft zu erhalten, thut man am besten, eine Probe der Weinsäure auf Platinblech zu verbrennen. Die reine Säure verbrennt ohne Rückstand, enthält sie fixe Basen, so bleiben diese als Asche zurück. Um speciell in dieser den Kalk nachzuweisen, löst man sie in verdünnter Salzsäure und setzt hierauf Kleesäure zur Lösung, die man mit Ammoniak bis zur schwach sauern Reaction neutralisirt. Viel Kalk kommt gewöhnlich in der Weinsäure nicht vor, denn eine mit dieser Base verunreinigte Säure krystallisirt sehr schwer. Eben deshalb wird auch bei der fabriksmässigen Bereitung die Menge der Schwefelsäure im geringen Ueberschusse angewendet. Kalk.

Von den Gefässen, in welchen die Weinsäure dargestellt wird, ist das käufliche Präparat zuweilen Kupfer- oder Blei-hältig. Beide verrathen ihre Gegenwart durch die schwarze Färbung, welche Schwefelwasserstoff in der aufgelösten Probe erzeugt. Speciell wird das Kupfer an der blauen Färbung, welche überschüssiges Ammoniak erzeugt, das Blei hingegen an dem gelben Niederschlag erkannt werden, welchen chromsaures Kali in einer essigsauren Lösung des nach Verbrennen der Weinsäure gebliebenen Aschenrückstandes erzeugt. Direct kann die Weinsäure mit chromsaurem Kali nicht geprüft werden, weil schon bei gewöhnlicher Temperatur das Reagens zersetzend auf die Weinsäure wirkt und die Flüssigkeit sich dunkel grün bis fast schwarz färbt. Schwefelsäure zeigt die Gegenwart des Bleioxydes in weinsauren Lösungen nicht zuverlässig an, weil das schwefelsaure Bleioxyd in Weinsäure und den ammoniakalischen Salzen dieser Säure nicht ganz unlöslich ist. Der Aschenrückstand kann mit Schwefelsäure nicht auf Blei geprüft werden, weil Kalk gleichfalls durch die Schwefelsäure gefällt wird. Hat man sich von der Abwesenheit des Kupfers überzeugt, so kann die schwarze Fällung durch Schwefelwasserstoff ohnehin nur vom Blei bewirkt worden sein; es ist dann eine weitere Prüfung nicht mehr nöthig. Eine allfällige Verunreinigung mit Zinn würde sich durch einen strohgelben oder chocoladebraunen Niederschlag verrathen, den Schwefel- Kupfer. Blei. Zinn.

wasserstoff erzeugt, und der in Schwefelammonium sich wieder auf-
Schwefelsaures Kali. löst. Schwefelsaures Kali bleibt beim Auflösen der Weinsäure in Alcohol als Rückstand, dessen Bestandtheile leicht auszumitteln sind.

Darstellung. Das Materiale zur Darstellung dieser Säure liefert der gereinigte, in neuerer Zeit aber auch der nur halbgereinigte oder auch der rohe Weinstein, der saures weinsaures Kali ist. Direct lässt sich aber aus dieser Verbindung die Weinsäure auf vortheilhafte Art nicht gewinnen. Man verwandelt daher dieses Salz in weinsauren Kalk und zersetzt diesen durch mässig verdünnte Schwefelsäure, wobei Gyps niederfällt, während die Weinsäure in Lösung bleibt und durch Krystallisation gewonnen wird.

Das gewöhnliche Verfahren hierbei zerfällt in drei aufeinander folgende Operationen.

Bei der ersten Operation verwandelt man das saure weinsaure Kali in neutrales Salz, indem man demselben mittelst Kreidepulver die Hälfte der Säure entzieht $2\,(KO, HO, C_8H_4O_{10}) + 2\,CaO\,CO_2 = KO, KO\,C_8H_4O_{10} + CaO, CaO\,C_8H_4O_{10} + 2\,CO_2 + 2\,HO$.

In der zweiten Operation zersetzt man das gebildete neutrale weinsaure Kali durch ein passendes Kalksalz, um abermals weinsauren Kalk abzuscheiden. Gewöhnlich dient hierzu Chlorcalcium $(KO, KO\,C_8H_4O_{10} + 2\,(CaCl) = 2\,KCl + CaO, CaO, C_8H_4O_{10}$ oder Gyps.

Bei der dritten Operation endlich wird der neutrale weinsaure Kalk so zersetzt, dass man die Weinsäure für sich gewinnen kann, es geschieht dies mittelst Schwefelsäure $CaO, CaO\,C_8H_4O_{10} + 2\,SO_3HO = 2\,CaO\,SO_3 + C_8H_4O_{10} + 2\,HO$.

Man vermischt demnach 1 Theil fein geschlämmte Kreide mit 4 Theilen Weinstein (oder 100 Theile von diesem mit 27 Theilen Kreide) und trägt von dieser Mischung kleine Portionen in siedendes Wasser ein. Hat das Aufbrausen von der freigewordenen Kohlensäure nachgelassen, so werden immerfort neue Portionen zugesetzt, bis man mit der Mischung zu Ende ist. Man hat nun am Boden des Kochgefässes neutralen weinsauren Kalk, in der Flüssigkeit neutrales weinsaures Kali; um auch dieses in weinsauren Kalk zu verwandeln, setzt man eine Lösung von Chlorcalcium, oder von essigsaurem Kalk oder von Gypspulver hinzu; bei Anwendung des letzteren muss die Flüssigkeit im Kochen erhalten und der Gyps in kleinen Portionen eingetragen werden. Die stöchiometrischen Mengen für diese Kalksalze betragen bei 100 Theilen Weinstein 30 Theile wasserfreies Chlorcal-

cium, 36 Theile Gyps und 42 Theile essigsauren Kalk. Im ersteren Falle bleibt Chlorkalium, im zweiten schwefelsaures Kali, im dritten essigsaures Kali in der Lösung, während alle in dem Weinstein enthaltene Weinsäure an Kalk gebunden in dem Niederschlag enthalten ist; dieser wird in einem Seihetuch gesammelt, ausgewaschen und darauf mit Schwefelsäure, die man mit Wasser mässig verdünnt, zersetzt. Man braucht auf 100 Theile Weinstein 52·1 Schwefelsäurehydrat, um aber die Krystallisation der Weinsäure zu begünstigen, nimmt man etwas mehr davon. Der hierbei ausgeschiedene Gyps wird von der weinsauren Flüssigkeit getrennt, zwischen Bleiplatten ausgepresst und mit wenig Wasser ausgewaschen; das Waschwasser wird so wie die nicht weiter krystallisirbare Mutterlauge, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, für die folgende Bereitung der Weinsäure zur Zersetzung des weinsauren Kalks verwendet. Die weinsaure Lösung wird in Bleipfannen, in Kupfer- oder Zinngefässen verdunstet, bei einer Concentration, welche das Filtriren noch gestattet, mit etwas Schwefelcalcium versetzt, um die Metalloxyde, welche etwa aus den Gefässen gelöst worden sind, zu fällen, dann filtrirt und endlich in Glas- oder Thongefässen an einem mässig warmen Orte zur Krystallisation verdunstet. Wäre die Krystalllauge braun gefärbt, so wird sie mit Kohlenpulver oder durch kleine Mengen chlorsauren Kali, 2 Gran auf 3 Pfund Weinsäure, entfärbt. Meist sind die anfangs und die zuletzt gebildeten Krystalle mehr als die übrigen gelb oder braun gefärbt. Die Ausbeute beträgt bei genauer Arbeit ungefähr 72 — 78 Procent, der stöchiometrischen Berechnung zufolge liefert der Weinstein nahezu 80 Procent Weinsäure.

Eigenschaften.

Die Weinsäure bildet geschobene, vierseitige Prismen, die an dem einen Ende gerade abgestumpft, an dem anderen Ende zweiseitig zugespitzt sind, oft trifft man aber auch sechsseitige Prismen, mit zwei häufig so breiten Seiten, dass die Krystalle tafelförmig werden. Die Weinsäure ist farblos, geruchlos und schmeckt scharf und etwas bitter sauer, sie löst sich in weniger als ihrem eigenen Gewichte kalten Wassers auf und bildet dann eine syrupdicke Flüssigkeit, die verdünnte wässerige Lösung schimmelt leicht an der Luft, indem sich aus ihren Elementen Essigsäure und Kohlensäure bildet. Auch in Weingeist ist die Weinsäure löslich, jedoch nicht so leicht wie im Wasser. Durch oxydirende Substanzen erleidet die Weinsäure rasche Zersetzung, als Oxydationsproducte treten hierbei Ameisensäure, Kleesäure und auch Essigsäure auf. Freie Weinsäure reducirt die Gold-

lösung nicht, bei Anwesenheit von Kali aber scheidet sich besonders während des Erwärmens Gold aus.

Die krystallisirte Weinsäure enthält 2 Aeq. Wasser, welches durch Basen, zu denen sie eine starke Affinität hat, ersetzt werden kann. In ihren neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 5 : 1, gewöhnlich pflegt man jene weinsauren Salze, in welchen die 2 Aeq. Wasser der Weinsäure durch 2 Aeq. Base desselben Metalloxyds ersetzt sind, neutrale, jene Salze dagegen, welche nur 1 Aeq. fixer Base von der allgemeinen Formel MO enthalten, saure, und endlich die Salze, in welchen die 2 Aeq. Wasser durch 2 Aeq. von verschiedenen Basen vertreten sind, Doppelsalze zu nennen. Die allgemeine Formel der neutralen Salze ist demnach: $C_8H_4O_{10} + 2\,MO$, die der sauern: $C_8H_4O_{10}\,MO + HO$ und die der Doppelsalze: $C_8H_4O_{10}\,MO + mO$. Die neutralen Verbindungen des Kali und Ammoniak sind in Wasser löslich, die sauern Verbindungen dieser Basen lösen sich hingegen im Wasser schwer auf. Die neutralen Salze der meisten übrigen Basen sind in Wasser schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber in einem Ueberschuss von Weinsäure und bei Gegenwart freier Mineralsäuren. In Ammoniak, Kali und Natron lösen sich, die Quecksilbersalze allein ausgenommen, alle anderen weinsauren Salze, in diesem Verhalten liegt der Grund, warum die meisten schweren Metalloxyde bei Gegenwart von Weinsäure durch Alkalien aus ihren Auflösungen nicht abgeschieden werden können. Beim Erhitzen an der Luft entwickeln die weinsauren Salze den Geruch nach verbranntem Zucker. Ihre wässerigen Lösungen schimmeln eben so leicht, wie die wässerige Auflösung der Säure.

Salze der Weinsäure.

Veränderungen ganz eigenthümlicher Art erleidet die Weinsäure unter dem Einflusse höherer Temperatur. Diese bestehen entweder blos in einer anderen Gruppirung der Atome oder in einer förmlichen Zersetzung. Wird die Weinsäure vorsichtig bis zum eben vollendeten Schmelzen erhitzt, so verwandelt sie sich ohne Gewichtsverlust in eine neue Säure, die das Ansehen eines durchsichtigen Gummi hat, deliquescirt, mit Kali und Ammoniak Salze von grösserer Löslichkeit bildet und Kalksalze nur aus neutralen concentrirteren Lösungen langsam fällt. Man nennt diese Modification der Weinsäure Metaweinsäure.

Zersetzungen durch Hitze.

Metaweinsäure.

Wird die Weinsäure längere Zeit im Schmelzen erhalten, so bildet sich nebst der vorigen auch noch eine andere Modification, die

Isoweinsäure, welche nur mehr 1 Aeq. Base sättiget und mit Kalk ein sehr leicht lösliches, nicht krystallisirbares Salz bildet. Durch Kochen der wässerigen Lösungen der isoweinsauren Salze bilden sich wieder metaweinsaure Salze. Isoweinsäure.

Aus längere Zeit bis 180° erhitzter Weinsäure endlich erhält man die Isotartridsäure, welche mit der wasserfreien Weinsäure isomer ist, und in diese auch übergeht, wenn das Erhitzen zu lange fortgesetzt wurde; auch diese Säure sättiget nur 1 Aeq. Base, und ihr Kalksalz ist in Wasser noch unlöslicher als der neutrale weinsaure Kalk. Isotartridsäure.

Erhitzt man die Weinsäure bis 220°, so entwickelt sie Kohlensäure und man erhält ein wässeriges Destillat, das Essigsäure, Brenztraubensäure $C_6H_4O_6$, etwas Brenzöl nebst Brenzweinsäure enthält. Die Brenztraubensäure ist ein farbloser, zäher Syrup von stark sauren Eigenschaften. Die Brenzweinsäure $C_{10}H_8O_8$ bildet farblose, sublimirbare Nadeln und entsteht aus ersterer in Folge der höheren Temperatur, welche die Brenztraubensäure nicht verträgt.

Die wasserfreie Weinsäure ist in Wasser erst nach längerer Berührung, in Weingeist und Aether aber gar nicht löslich. Sie geht in Berührung mit Wasser nach und nach alle Modificationen der Weinsäure durch. Wasserfreie Weinsäure.

Eigenthümliche vorzüglich an dem verschiedenen optischen Verhalten erkennbare Modificationen erleidet die Weinsäure, wenn ihre Verbindungen mit gewissen organischen Substanzen, mit Aethyloxyd, Chinin oder Cinchonin dem Einflusse einer höheren Temperatur unterzogen werden. Ihre wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. Pasteur ist es gelungen, durch Erhitzen des weinsauren Cinchonins und Chinicins eigenthümliche Umänderungen an der Weinsäure herbeizuführen. Bei einer Temperatur von 170° verwandelt sich die an Cinchonin gebundene Weinsäure in Traubensäure, welche aus zwei Säuren besteht, von denen die eine — die Weinsäure — den polarisirten Strahl nach rechts dreht, die andere dagegen eine ebenso starke Ablenkung des Lichtes nach links bewirkt, so dass die Traubensäure keine rotirende Wirkung auf den polarisirten Strahl bewirkt. Man nennt die beiden Säuren, aus welchen die Traubensäure besteht, die rechts- und die linksdrehende Weinsäure. Sie unterscheiden sich von einander in nichts als in der Form der Krystalle, die sich zu einander wie rechts und links, oder wie Bild und Spiegelbild verhalten. Im spec. Gewicht, Traubensäure.

in der Zusammensetzung, in den Löslichkeitsverhältnissen der rechts- und links-drehenden Weinsäure findet kein Unterschied statt. Die Zerlegung der Traubensäure in rechte und linke Weinsäure gelingt sowohl bei Darstellung des traubensauren Cinchonicins, bei dem man bei einer bestimmten Concentration der Lösung linkes weinsaures Cinchonicin erhält, während das rechte weinsaure Cinchonicin in der Mutterlauge bleibt. Auch bei der Krystallisation des traubensauren Natron-Ammoniaks und Natron-Kalis erhält man zweierlei Krystalle, welche nach dem Charakter ihrer hemiedrischen Form mechanisch getrennt werden können, und aus Verbindungen der genannten Basen mit rechter und linker Weinsäure bestehen. Während der Bildung der Traubensäure aus der rechts-drehenden Weinsäure entsteht auch noch eine vierte Modification der Weinsäure, welche Pasteur die in-

Inactive Weinsäure.

active Weinsäure nennt, weil sie optisch unwirksam ist, und sich auch nicht wie die Traubensäure in optisch wirksame Säuren spalten lässt. Man hat demnach vier Weinsäuren, eine rechts-, eine links-drehende, die Verbindung beider zu Traubensäure und die inactive.

Man hatte geglaubt, die Traubensäure komme nur in bestimmten Weinen vor. Pasteur hat gezeigt, dass sich diese Säure nicht erst bei der Behandlung des Weinsteins aus Weinsäure bildet, sondern dass sie im rohen Weinstein enthalten ist. Im gereinigten Weinstein fand man dieselbe aus dem Grunde nicht, weil das saure traubensaure Kali, als im sauren weinsauren Kali leicht löslich, in der Mutterlauge bleibt. Man erhält daher Traubensäure bei der Darstellung der Weinsäure aus rohem Weinstein, dagegen aus gereinigtem Weinstein nicht.

Reagentien.

Die Reagentien, durch welche die Weinsäure entdeckt werden kann, sind folgende:

Kali.

Aetzkali und Kalisalze erzeugen in nicht zu sehr verdünnten Lösungen bei Anwesenheit von freier Weinsäure einen krystallinischen weissen Niederschlag, der sich in Alkalien löst, in zugesetzten Mineralsäuren aber gleichfalls verschwindet, und getrocknet beim Glühen an der Luft den Geruch nach verbranntem Zucker entwickelt. Hätte man in Salzen die Weinsäure aufzusuchen, so müssten die Lösungen derselben, wenn sie mit Wasser nicht erfolgen, mit Essigsäure bewirkt werden, denn der Niederschlag, welchen Kalisalze erzeugen, und der aus sauerm weinsauren Kali (Weinstein) besteht, ist zwar in Wasser und schwachen organischen Säuren unlöslich, er wird aber durch die Mineralsäuren zersetzt, weshalb bei Anwesenheit von freier

Jod mit den Aetherradicalen) weder ihren electronegativen Bestandtheil durch salpetersaures Silberoxyd entdecken, noch bei der Behandlung mit Schwefelsäure das Chlor, Brom u. s. w. als Wasserstoffverbindungen ausscheiden lassen, so glauben mehrere Chemiker sich zur Annahme berechtiget, dass die zusammengesetzten Aetherarten nach der Analogie der Amidverbindungen zusammengesetzt seien. So wie diese aus den Ammoniaksalzen unter dem Einflusse wasserbegieriger Substanzen gebildet werden, indem auf Kosten des Sauerstoffs, der Säure und des Wasserstoffs der Base 2 Aeq. Wasser aus dem Ammoniaksalze frei werden, und so wie sie unter Aufnahme von Wasser wieder ihre ursprünglichen Bestandtheile zu regeneriren vermögen, so denkt man sich auch die Entstehung der zusammengesetzten Aetherarten in der Weise, dass aus der Säure 1 Aeq. Sauerstoff, aus dem Alcohol 1 Aeq. Wasserstoff während der Aetherbildung austrete. Da nun nach dieser Ansicht weder die Säure noch die Base (Aethyloxyd) in der Verbindung enthalten sind, so können sie begreiflicher Weise auch die Reactionen dieser beiden Verbindungen nicht zeigen. Nach dieser Anschauungsweise hätte der Essigäther die Formel $C_4H_5O_2 + C_4H_3O_2$.

---

† 30. Aether crudus.

Roher Aether.

Aether sulfuricus crudus.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Er habe das spec. Gew. 0·730.

Fabriksmässig wird der Aether aus Weingeist und Schwefelsäure bereitet, die Bereitungsmethode stützt sich auf folgende Erfahrungssätze. Darstellung des Aethers

1. Wird Weingeist mit wasserbegierigen Substanzen, insbesondere mit Säuren erhitzt, so verwandelt er sich unter Abgabe von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, als diese Elemente Wasser bilden, in Aether. $C_4H_6O_2$ (Weingeist), weniger 1 Aeq. HO (Wasser) gibt C_4H_5O (Aether). Erfahrungssätze.

2. Die concentrirte Schwefelsäure ist die beste ätherbildende Substanz. Ihre Einwirkung auf den Alcohol besteht darin, dass sie Wasser aus demselben abscheidet und sich mit dem hierdurch gebildeten Aether zu einer gepaarten Säure — der Aetherschwefelsäure — vereiniget, die jedoch schon bei einer 124° übersteigenden Temperatur wieder anfängt in ihre Bestandtheile zu zerfallen und bei 140° vollständig in Aether und Schwefelsäure zerlegt wird. Da die Aetherschwefelsäure die Elemente von 1 Aeq. Aether, 2 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasser enthält $C_4H_6O_2 + 2\,SO_3 + HO$, so muss bei ihrer Bildung Wasser frei werden, und zwar aus dem Weingeiste sowohl, als aus einem Theile der concentrirten Schwefelsäure.

3. Der Aether kann nur in dem Momente, in welchem er eben aus anderen Verbindungen frei wird (im status nascens) Wasser aufnehmen und sich in Alcohol verwandeln. Ist er durch die Gegenwart einer anderen wasserbegierigen Substanz verhindert Wasser aufzunehmen, so lässt er sich selbst aus einer wasserhältigen Flüssigkeit unverändert abdestilliren, ja zugleich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen.

4. Daher sind nur das erste und zweite Schwefelsäurehydrat ($SO_3\,HO$ und $SO_3\,2\,HO$) ätherbildende Substanzen, d. h. vermögend den Alcohol in Aether zu verwandeln und diesen unverändert bei der Destillation abzuscheiden. Eine Schwefelsäure von höherem Wassergehalt kann im günstigsten Falle noch Aetherschwefelsäure bilden, aus der aber bei der Destillation nicht mehr Aether, sondern Alcohol entweicht, da die im Gemisch enthaltene Wassermenge schon grösser ist, als die Schwefelsäure zu binden vermag.

5. Aus demselben Grunde findet die Verwandlung des Weingeistes in Aether nur so lange statt, als das Anziehungsvermögen des ätherbildenden Stoffes zum Wasser nicht erschöpft wird oder ganz erlischt.

6. Wird absoluter Weingeist mit dem zweiten Schwefelsäurehydrat vermischt und der Destillation unterzogen, so kann man fast ins Unendliche fort Alcohol in Aether verwandeln, wenn ununterbrochen wasserfreier Alcohol zufliesst. Die ätherbildende Kraft dieses Gemisches wird daher nie erschöpft, es erhält sich die Mischung immer gleich, weil das aus dem Alcohol abgeschiedene Wasser zugleich mit dem Aether abdestillirt.

7. Wird dagegen wasserhältiger Weingeist mit dem ersten

Schwefelsäurehydrat gemischt und destillirt, so verflüchtiget sich das aus dem Weingeist gebildete und ausgeschiedene Wasser nicht in dem Verhältnisse, als es frei wird. Es büsst daher der ätherbildende Stoff nach und nach seine Fähigkeit ein, Weingeist in Aether zu verwandeln. Bei einem Weingeiste von 90 Volumsprocenten Alcohol, bei geregelter Feuerung und der Vorsorge, dass das Aethergemisch stets im wallenden Sieden erhalten werde, erlischt die ätherbildende Kraft des Gemisches, wenn ungefähr die fünffache Gewichtsmenge Weingeist vom Gewichte der angewandten Schwefelsäure verbraucht ist.

8. Sehr wässeriger Alcohol eignet sich zur Aetherbereitung nicht, am zweckmässigsten verwendet man 90 % Alcohol. Völlig wasserfreier Weingeist und die concentrirteste Schwefelsäure geben kein brauchbares Aethergemisch, weil der Weingeist von der Schwefelsäure desto durchgreifendere Zersetzungen erfährt, in je concentrirterem Zustande beide auf einander einwirken.

9. Bezüglich der Mengenverhältnisse von Weingeist und Schwefelsäure hat die Erfahrung gelehrt, dass bei Anwendung von gleichen Theilen viel Weingeist unzersetzt abdestillire, dagegen bei einer Mischung aus 2 Theilen Vitriolöl und 1 Theil Weingeist neben Aether viel Weinöl und ölbildendes Gas gebildet werde. Die angemessensten Verhältnisse zur Aetherbereitung sind: *a.* 2 Theile Weingeist auf 3 Theile Schwefelsäure; *b.* 3 Theile Weingeist auf 5 Theile Schwefelsäure; *c.* 5 Theile Weingeist auf 9 Theile Schwefelsäure. Berechne man diese Verhältnisse auf die entsprechenden Aequivalente, so ergibt sich für *a*, *b* und *c* auf 2 Aeq. Schwefelsäure 1 Aeq. Alcohol, jedoch mit einem geringen Ueberschusse des letzteren, und zwar beträgt dieser bei *a.* 0·344, bei *b.* 0·240 und bei *c.* 0·037 Gwthl.

Die in den 3 Mischungen im Weingeist enthaltenen und bei der Aetherbildung frei werdenden Wassermengen betragen unter der Voraussetzung, dass Weingeist von 90 Volum- = 85 Gewichtsprocenten zur Anwendung kam, bei *a.* 0·63, bei *b.* 0·94, bei *c.* 1·58 Gwthl. Die in den Mischungen enthaltenen Mengen Schwefelsäure könnten, um das 3. Hydrat zu bilden, bei *a.* 1·11, bei *b.* 1·83 und bei *c.* 3·30 Gwthl. Wasser binden. Die in *b.* und *c.* enthaltenen Mengen Schwefelsäure reichen aus, um mit sämmtlichem im Weingeist enthaltenen und daraus bei der Aetherbildung frei werdenden Wasser das zweite Schwefelsäurehydrat zu bilden. Diese Mischungen sind daher besonders fähig einen grösseren Zufluss von Weingeist zu vertragen, bevor sie ihre ätherbildende Kraft einbüssen.

Das Gemisch aus 5 Theilen Weingeist und 9 Theilen Schwefelsäure hat sich allgemein als das praktisch brauchbarste bewährt, in den vorstehenden Berechnungen zeigt sich aber auch, dass bei demselben die stöchiometrisch berechneten Verhältnisse den empirischen am nächsten kommen.

10. Die günstigste Temperatur zur Aetherbildung liegt bei 140°, wird das Gemisch bis über 150° erhitzt, so wirken dessen Bestandtheile in anderer Weise zersetzend auf einander ein, es bildet sich neben wenig Aether schweflige Säure, Weinöl und zuletzt entwickelt sich unter Verkohlung der Masse schweres Kohlenwasserstoffgas.

11. Selbst bei den bestgetroffenen Mischungsverhältnissen von Weingeist und Schwefelsäure erhält man bei der ersten Destillation keinen reinen Aether, sondern ein Gemisch von Weingeist, Aether und Wasser, dem sich besonders gegen Ende, wo das Aethergemisch der Erschöpfung nahe kommt, noch Weinöl und schweflige Säure hinzugesellt. Die abdestillirte Flüssigkeit bildet 2 Schichten, von denen die obere Aether ist, welche etwas Weingeist und Wasser enthält, die untere ist Wasser, welches Alcohol und Aether aufgelöst enthält. Sie beträgt dem Gewichte nach nicht viel weniger wie der angewandte Alcohol, wenn anders die Verflüchtigung verhütet und die Destillation bei der entsprechenden Temperatur durchgeführt wurde.

Verfahren. Nach dem eben Erörterten lässt sich das zweckmässigste Verfahren bei der Aetherbereitung leicht bestimmen.

Die Operation beginnt zunächst mit der Zusammenstellung des Apparates. Bei der Aetherbereitung im Kleinen wählt man eine tubulirte Retorte oder einen Ballon von entsprechender Grösse und setzt ihn auf einem gewöhnlichen Windofen in ein Sandbad so ein, dass nur eine ganz dünne Sandschichte das Destillirgefäss bis zur Niveauhöhe der Aethermischung umgibt, und eine leichtere Regelung der Temperatur noch gestattet.

Aethermischung. Die Aethermischung selbst, welche hierauf in das Destillirgefäss gegeben werden muss, bereitet man sich aus 9 Theilen Schwefelsäure und 5 Theilen Weingeist in der Art, dass man zuerst die concentrirte Schwefelsäure in eine kupferne oder eiserne Schale gibt und darauf den Weingeist an der Gefässwand abfliessen lässt, damit er sich als specifisch leichtere Schichte über der Schwefelsäure ansammeln könne. Behufs einer besseren Abkühlung stellt man das Gefäss, in welchem die Mischung vorgenommen wird, in kaltes Wasser. Durch rasches

Umrühren der beiden Flüssigkeitsschichten bewirkt man ihre Mischung. Die hierbei auftretende Erwärmung ist nicht bedeutend und die saure Flüssigkeit färbt sich nur wenig. Glas- oder Porzellangefässe sind zur Mischung weniger geeignet, da die Erhitzung in denselben bedeutender wird.

Häufig pflegt man unter beständigem Umrühren den Weingeist in die Schwefelsäure oder diese in jenen zu giessen; die erstere Manipulation ist geradezu schlecht, denn der Weingeist erleidet dabei eine partielle Zersetzung, und es kommt schon von vorneherein Weinöl und schweflige Säure ins Aethergemisch. Auch die zweite Manipulation ist weniger vortheilhaft, weil bei dem successiven Mischen die Flüssigkeit stets stärker erhitzt wird, wodurch Verlust an Weingeist erwächst und gleichfalls zur Bildung von Weinöl die Umstände günstiger sind.

Ist das Aethergemisch in das Destillirgefäss gebracht, so verbindet man dieses mittelst dem schon vorher zugerichteten Pfropfe, welcher bei Anwendung eines Ballons doppelt durchbohrt sein muss, und den luftdicht darein gepassten Glasröhren einerseits mit dem Liebig'schen Kühler und der Vorlage, anderseits mit dem Gefässe, aus welchem während der Destillation Weingeist zufliessen soll.

Fig. 15.

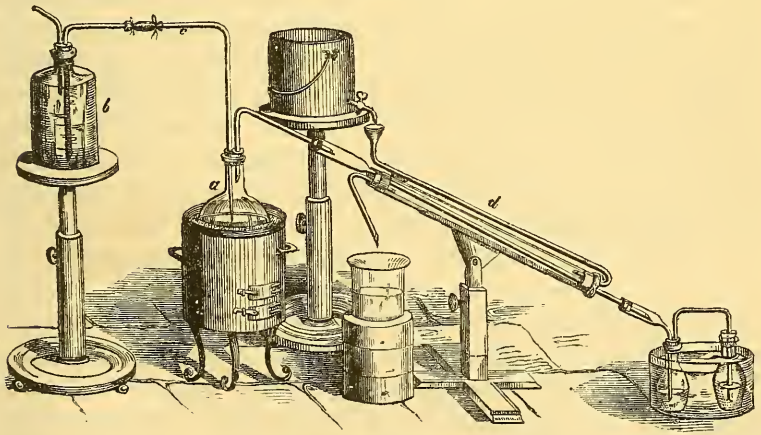


Fig. 15. gibt die bildliche Darstellung des Apparates. Als Vor- Apparat
lage benützt man eine mehr hohe als weite Flasche, weil in einer solchen der Aether sich besser verdichten lässt, sie wird mit einer

Frostmischung gut abgekühlt. Um die Verdunstung des Aethers möglichst zu verhüten, kann die erste Vorlageflasche mittelst eines zweischenklichten Rohres mit einer zweiten in Verbindung gebracht werden. Die zweite Flasche darf jedoch nicht mit dem Pfropfe verstopft, sondern nur lose bedeckt sein, um zwar den Staub abzuhalten, aber doch der Luft, die im Apparate enthalten ist und beim nachfolgenden Erwärmen zum Theile entweicht, den ungehinderten Austritt zu gestatten; im Gegentheile könnte eine Berstung des Destillirgefässes oder wenigstens ein gewaltsames Austreten der heissen Dämpfe durch den Weingeistbehälter *b* erfolgen. Ueberhaupt darf in dem Destillirapparate kein grösserer Druck, als der der atmosphärischen Luft stattfinden, denn wäre derselbe grösser, so würde das ununterbrochene Zufliessen von Weingeist gestört oder ganz aufgehoben werden. Man thut daher gut, den krummen Vorstoss, welcher den Kühlapparat mit der Vorlage verbindet, blos bis ins obere Drittheil der letzteren reichen zu lassen, damit er nicht so bald in die Flüssigkeit eintauche und dadurch den Druck vermehre.

Vorrichtung für das Zufliessen des Weingeistes.

Bei dem Aetherdestillationsapparate ist eine besondere Vorrichtung nöthig, vermittelst welcher Weingeist in dem Verhältnisse in das Destillirgefäss geleitet wird, in welchem Aether abdestillirt. Man effectuirt dies auf eine verschiedene Weise. Man steckt entweder durch den Pfropf, welcher den Tubus der Retorte oder den Ballon verschliesst, eine in eine feine Spitze ausgezogene Trichterröhre, lässt diese nur wenig in die Flüssigkeit eintauchen und speist sie mit Weingeist, der aus einem darüber befindlichen Gefässe abfliesst, oder man benützt hierzu eine winklicht gebogene, mit einem Hahne verschliessbare Röhre, welche einerseits auf ähnliche Art wie die Trichterröhre in das Destillirgefäss eingefügt wird, nur nicht nothwendig in die Aethermischung tauchen muss, sondern auch nahe über derselben enden kann, anderseits dagegen in einem Weingeistbehälter, der nahe am Boden eine Ausflussmündung hat, eingepasst ist. Mittelst des Hahnes kann man das Zufliessen des Weingeistes nach Bedarf regeln. In Ermanglung einer mit einem Hahne verschliessbaren Röhre kann die abgebildete Vorrichtung benützt werden. Der Weingeistbehälter *b* ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Dieser nimmt ein nahe unter dem Pfropfe endendes, stumpfwinklicht gebogenes Saugrohr und den einen Schenkel einer zweimal in einen rechten Winkel gebogenen Röhre auf. Der eine Schenkel reicht bis an den Boden des Weingeistbehälters, der zweite Schenkel mündet in

das Destillirgefäss und endet nahe über dem Niveau der Aethermischung. Der leichteren Handhabung und geringeren Gebrechlichkeit wegen ist das Mittelstück durchschnitten, die Schnittenden werden durch eine Kautschuckröhre luftdicht aneinander gehalten.

Die Vorrichtung setzt man in folgender Art in Thätigkeit. Ist das Aethergemisch bis zum Sieden gebracht, so bläst man durch das Saugrohr Luft in den Weingeistbehälter, bis dass die zweischenklichte Röhre in Folge des hierdurch geübten Druckes sich mit Weingeist gefüllt hat. In Folge der Heberwirkung fliesst nun der Weingeist ununterbrochen zu. Um nun diesen Zufluss dem Gange der Aetherbereitung anpassen zu können, steckt man in die Saugröhre einen conisch zugeschnittenen Pfropf. Je mehr man diesen eindrückt, desto weniger Luft gelangt in den Weingeistbehälter und desto langsamer fliesst der Weingeist ab. Verschliesst man die Oeffnung völlig, so hört das Abfliessen ganz auf, beginnt aber sogleich wieder, wenn der Stöpsel gelüftet wird. Dieser leistet daher ganz dieselben Dienste, wie eine Röhre, die mittelst eines Hahnes geöffnet und geschlossen werden kann. Selbstverständlich darf die Zuflussröhre nicht in eine so feine Spitze ausgezogen sein, dass durch sie gar nicht die Menge Weingeist ausfliessen kann, als in derselben Zeit Aether abdestillirt. Aber selbst für solche Fälle hat man in dem abgebildeten Apparate eher noch ein Mittel zur Abhilfe, als bei einem Zuflussrohr, das mit einem Hahne versehen ist, denn man kann mittelst Einblasen von Luft in den Weingeistbehälter das raschere Abfliessen des Weingeistes forciren. Will man z. B. gegen Ende der Destillation das Zufliessen des Weingeistes ganz unterbrechen, so entleert man das zweischenklichte Rohr vom Weingeiste durch Zurücksaugen von Luft aus dem Weingeistbehälter. Es stellt sich hierbei sogleich die Flüssigkeit im Schenkel des Zuflussrohres mit dem Niveau der Flüssigkeit im Behälter ins Gleichgewicht.

Es ist eine wesentliche Bedingung für den vortheilhaften Gang der Aetherbereitung, dass das Aethergemisch immer möglichst gleich erhalten werde. Das Zufliessen von Weingeist muss daher mit der Aethergewinnung gleichen Schritt halten. Um dieser Bedingung zu genügen, bemerkt man sich bei Beginn der Destillation mittelst einer Marke, etwa durch Aufkleben eines Papierstreifens, die Niveauhöhe der Aethermischung und sucht diese durch das geregelte Zufliessen von Weingeist zu erhalten. Durch Vergleichung der gewonnenen

Aethermenge mit dem verbrauchten Weingeist lässt sich ebenfalls der regelmässige Gang der Destillation leicht erkennen.

Vorsicht bei der Feuerung. Die Aetherdämpfe sind sehr entzündlich. Bei schlechter Kühlung und zu grosser Nähe des Destillirofens kann der in der Vorlage angesammelte Aether, besonders wenn das vorgelegte Gefäss durch eine grosse Oberfläche die Verdunstung begünstiget, Feuer fangen. Bei Anwendung von tragbaren Oefen, wo also die Feuerung in demselben Raume geschieht, in welchem der Aether destillirt und gesammelt wird, ist doppelte Vorsicht nöthig, denn die Aetherdämpfe brauchen nicht einmal die Rothgluth, um sich zu entzünden. Man treibt gewiss die Vorsicht nicht zu weit, wenn man vor den Ofen unmittelbar einen Schirm stellt und damit die strahlende Wärme auffängt. Sehr hüte man sich, der Vorlage mit einer glühenden Kohle oder mit einem Lichte nahe zu kommen. Die Beheizung selbst ist sehr vorsichtig zu leiten. Man wärme daher anfangs sehr langsam an und lasse das Aethergemisch nur allmälig zum Sieden kommen. Ein wallendes Kochen ist nöthig, um Aether zu erhalten, im Gegentheile destillirt viel Weingeist ab. An dem abfliessenden Aetherstrahle lässt sich der Gang der Destillation gut beobachten. Träten in der Vorlage Dämpfe auf, so ist die Hitze zu gross. Um die gefährlichen Folgen einer zu raschen Dampfbildung zu beseitigen, öffne man zunächst das Saugrohr des Weingeistbehälters, damit durch rasches Einströmen von kaltem Weingeist sich die Temperatur der Aethermischung herabsetze, dann entferne man aus dem Feuerraume die glühenden Kohlen, die man sogleich in einem bei Handen habenden Aschengefäss ersticken muss, man öffne das Heiz- und Zugthürchen des Ofens, damit die eintretende kalte Luft die Temperatur des Ofens herabsetze. Das Herausziehen des Destillirgefässes aus dem Sandbade ist deshalb ein sehr gewagtes Unternehmen, weil dabei sehr leicht eine Verbindungsröhre zerbrechen und der heisse Aetherdampf austreten könnte, des letzteren Grundes wegen ist auch eine Zerlegung des Apparates unter solchen Umständen nicht zulässig. Ist es gelungen, der lebhaften Dampfbildung Meister zu werden, so hat man doch sein Aethergemisch eingebüsst, indem die höhere Temperatur eine andere Zersetzung des Weingeistes bewirkt. Man hat also in jeder Hinsicht Ursache, der Destillation seine volle Aufmerksamkeit zu widmen.

Kühlung. Die Kühlung muss mindestens mit kaltem Wasser, besser mit Eiswasser geschehen, und auch die Vorlagen müssen mit einer Frostmischung umgeben sein.

Die Operation wird gewöhnlich unterbrochen, wenn viermal so viel Weingeist nachgeflossen ist, als man zum Gemische Schwefelsäure verwendet hat. Um den im Destillationsgefässe noch zurückgebliebenen Weingeist nicht zu verlieren, lässt man in dasselbe angewärmtes Wasser nachfliessen, und setzt nach gewechselter Vorlage so lange die Destillation fort, als noch ein entzündbares Destillat, das Weingeist mit Spuren von Aether enthält, übergeht. Durch Eingiessen von Wasser kann man auch das Uebersteigen des Retorteninhaltes, das zu Ende der Destillation sich sehr gerne einstellt, verhindern.

Häufig bildet man noch als Aetherapparat eine Retorte ab, die mit ihrem Halse in einen Spitzballon reicht, der wieder mittelst einer zweischenklichten Röhre mit einer zweiten Flasche verbunden ist und mit seiner Spitze selbst in eine Flasche mündet. Bei zierlicher Form der Gefässe gibt dieser Apparat ein nettes Bild, seinem Zwecke entspricht er aber in keiner Beziehung. Eine gute Abkühlung ist in ihm nicht leicht zu bewirken, er steht in jeder Hinsicht dem obigen Apparate nach, wird auch in neuerer Zeit kaum mehr zur Aetherbereitung benützt.

Aetherapparat in Fabriken.

Beim fabriksmässigen Betriebe gebraucht man Destillirapparate aus Metall. Mitscherlich empfiehlt als den zweckmässigsten Aetherapparat einen bleiernen Cylinder von $1\frac{1}{2}$ Fuss im breiten Durchmesser und eben so viel im Höhendurchmesser, welcher in ein Chlorcalciumbad so gestellt ist, dass die Flüssigkeit den Cylinder von allen Seiten umspült. In einem Nebenzimmer befindet sich ein Fass, aus welchem man den Alcohol zufliessen lässt. Zu diesem Zwecke geht aus dem Fasse durch die Mauer des Zimmers ein Bleirohr, das mit einem Hahn versehen und mittelst eines Korks in den oberen Deckel des Cylinders eingepasst ist. In demselben Deckel ist eine zweite Oeffnung, in die ein Thermometer luftdicht eingefügt ist, um die Temperatur, welche stets zwischen 140 — 150° erhalten werden muss, zu beobachten. Eine dritte Oeffnung dieses Deckels nimmt ein bleiernes Rohr auf, welches gleichfalls durch die Mauer ins Nebenzimmer geht und in einen Kühlapparat einmündet, der aus einem Schlangenrohr besteht, welches in ein grösseres Fass eingesetzt ist und nahe am Boden des Fasses austritt. Der in den Vorlagen angesammelte Aether wird hierauf mit Wasser gewaschen, mit Kalk geschüttelt, und dann aus einem Gefässe, das in ein Wasserbad eingesetzt ist, rectificirt. Das Wasser des Bades wird nicht bis zum Sieden erhitzt, sondern nur bis ungefähr 50° angewärmt. Der übergehende

Aether ist fast rein. Der Rückstand wird nach gewechselter Vorlage neuerdings erhitzt, um die letzten zurückgebliebenen Reste an Aether und den darin enthaltenen Alcohol zu gewinnen.

Ausbeute. Mittelst dieses Apparates kann man ganz leicht täglich 300 Pfund Aether gewinnen. Aus einem Pfunde Alcohol von 90 % erhält man im Durchschnitte 10 Unzen, somit 62·5 %; 100 Theile wasserfreier Alcohol würden demnach 69 Gwthle. Aether bei diesem Verfahren liefern. Die stöchiometrisch berechnete Ausbeute beträgt für den wasserfreien Alcohol 80·4, für einen Alcohol von 90 Vol. (= 85 Gew.) Procenten 68·37 Thle. für je 100 Gwthle. des verbrauchten Weingeistes. Mitscherlich erhielt bei einem Versuche, wobei er 50 Thle. wasserfreien Alcohol mit 100 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die noch mit 20 Thln. Wasser verdünnt wurde, der Destillation unterwarf, 65 Thle. Aether, 18 Thle. Alcohol und 17 Thle. Wasser; er fand dabei, dass der zuerst übergehende Antheil des Destillates ein geringeres spec. Gewicht besitze, als die folgenden, bis sich endlich dasselbe auf 0·798 erhebt und dann constant bleibt. Die abdestillirte Flüssigkeit beträgt, dem Gewichte nach, gerade so viel, wie der angewandte Alcohol, wenn man anders die Verdunstung möglichst verhütete. Wird eine mit $^2/_3$ ihres Gewichtes Wasser verdünnte Säure angewendet, so destillirt anfangs Alcohol vom spec. Gew. 0·926 ab, hierauf sinkt das spec. Gew. des Destillates allmälig, bis es endlich das bei entsprechenden Verhältnissen von Alcohol und conc. Schwefelsäure auftretende spec. Gew. von 0·798 erreicht hat. Wird Alcohol im Ueberschusse zur Schwefelsäure gesetzt, so destillirt anfänglich gleichfalls nur Alcohol über, bis der Siedepunkt auf 126° gestiegen ist, wo die Verflüchtigung des Aethers beginnt, der aber erst bei 140° in grösster Menge auftritt.

Verunreinigungen. Wiewohl der in Fabriken dargestellte Aether daselbst einer Rectification unterworfen wird, bevor er in den Handel kommt, so ist er doch noch nicht zu allen medicinischen Zwecken, insbesondere nicht zur Narkose geeignet, da er nebst Wasser und Alcohol meist auch schweflige Säure und Weinöl enthält. Die Pharmacopöe hat deshalb den Aether depuratus aufgenommen, den sie aus dem käuflichen Aether darstellen lässt. In der That ist die Darstellung des Aethers im Kleinen, besonders wenn man nicht zweckmässige Apparate zur Verfügung hat, schon der Feuersgefahr wegen, lästig und gegenüber dem auffallend billigen Preis der Handelswaare wenig vortheilhaft.

† 31. Aether depuratus.

Gereinigter Aether.

***Aether sulfuricus. Aether Vitrioli. Naphtha Vitrioli* (Schwefeläther).**

℞

Rohen Aether . . . . . *eine beliebige Menge,*

vermische ihn zur vollkommenen Neutralisation mit etwas Kalilösung.

Die Mischung gebe in eine Retorte oder einen Glaskolben, mit welchem der Liebig'sche Kühler sammt der mit Eis abgekühlten gläsernen Vorlage verbunden wird, rectificire sie aus dem Wasserbade und bewahre das Destillat in sehr gut verschlossenen Glasgefässen an einem kalten Orte auf.

Er sei eine farblose, sehr klare Flüssigkeit von stark ätherischem Geruch, in 10 Theilen Wasser löslich, in jedem Verhältnisse mit Weingeist mischbar, verflüchtige sich schon bei gewöhnlicher Temperatur als höchst entzündlicher Dampf, siede bei 36° und habe das spec. Gew. 0·730.

Der Aether soll frei von Weingeist, von Weinöl und von Säuren sein.

Einleitende Bemerkungen.

Die Rectification des Aethers wird auf verschiedene Weise und mit verschiedenen Zusätzen ausgeführt, je nachdem man die Absicht hat, ein chemisch reines Präparat zu erzielen, oder ein etwas Weingeist und Wasser haltendes Product gleichfalls noch den Anforderungen entspricht.

Um den Weingeist zu entfernen, pflegt man den Aether zuerst mit Wasser zu schütteln, hierauf die ätherische Schichte von der wässerigen zu trennen und sie über geschmolzenes Chlorcalcium durch längeres Stehen zu entwässern, endlich der Destillation zu unterwerfen. Die schweflige Säure, so wie die Essigsäure, welche gleichfalls wenn auch nur spurenweise im Aether enthalten sein kann, wird am vollständigsten und schnellsten durch einen kleinen Zusatz von Kalilauge gebunden, Kalk wirkt viel langsamer, desgleichen auch die Magnesia, Braunsteinpulver, das man gleichfalls zu diesem Zwecke empfohlen hat, ist nahezu unwirksam, bessere Dienste leistet das Bleihyperoxyd. Die schweflige Säure durch längeres Stehen des Aethers in lufthaltenden Gefässen in Schwefelsäure verwandeln wollen, um dann diese

leichter an Basen binden zu können, heisst auf einem langen Umwege das zu erreichen suchen, was man auf dem kürzesten Weg ohne Zeitverlust bewirken kann.

Die Pharmacopöe fordert keinen chemisch-reinen Aether und gibt das zweckmässigste Verfahren an, um bei verständiger Ausführung den verlangten tadellos zu erhalten. Häufig pflegt man den Aether mit seiner gleichen Volummenge Kalkmilch oder mit Wasser, das etwas Aetz- oder kohlensaures Kali aufgelöst enthält, zu schütteln, und dann die obenauf schwimmende Schichte von der unteren getrennt der Destillation zu unterziehen. Die Vorschrift der Pharmacopöe nimmt von diesem Verfahren mit Recht Umgang. Sie begnügt sich, den Aether bis zur Sättigung mit Kalilauge zu versetzen, und dann sogleich zu destilliren. Es ist mit dem anderen Verfahren nichts gewonnen, denn die ätherische Schichte, welche auf der wässerigen schwimmt, enthält auch Weingeist und Wasser, und zwar von letzterem jedenfalls mehr, als durch die wenigen Tropfen Kalilauge in den zu rectificirenden Aether kommen kann; überdiess verliert man mit der wässerigen Schichte immer auch Aether, uud zwar um so mehr, je mehr Weingeist der käufliche Aether enthielt. Weniger von dem geringen Gehalte an Wasser und Weingeist des käuflichen Aethers, wenn er anders das von der Pharmacopöe geforderte spec. Gew. 0·730 besitzt, als vielmehr von der sorgsam geleiteten Destillation, ist die tadellose Beschaffenheit des Präparates bedingt.

Rectification. Die Destillation des Aethers kann ganz in demselben Apparate vorgenommen werden, der zur Darstellung der officinellen Blausäure, pag. 85, empfohlen wurde. Wer zu Kolben eine besondere Vorliebe hat, kann auch diese statt der Retorte wählen; ist der Hals des Kolbens länger, als der einer Retorte, so erfüllt er auch besser seinen Zweck. Auf die Feuerung ist dieselbe Sorgfalt bei der Rectification des Aethers zu verwenden, wie bei dessen Darstellung. Es ist gar nicht nöthig, das Wasserbad bis zum Kochen seines Inhaltes zu bringen, man erzielt ein reineres Product, wenn man die Temperatur auf

Cautelen. nicht mehr als 50 — 60° steigen lässt. Der Aether verflüchtiget sich ohnehin schon bei einer Wärme von 36°, eine diese Temperatur bedeutend übersteigende Erwärmung begünstiget daher weniger die Verflüchtigung des Aethers, als des im Destillirgefäss enthaltenen Weingeistes und selbst des Weinöls.

Es ist nicht vortheilhaft, das Destillirgefäss von vorneherein mit warmem Wasser zu umgeben, und blos durch untergelegte glühende

Kohlen die Temperatur des Wasserbades zu erhalten, denn durch die plötzliche Erwärmung und rasche Dampfbildung, die beim Uebergiessen des Destillirgefässes mit heissem Wasser stattfindet, verflüchtigen sich zugleich mit den permanenten Gasen, welche in dem Aether absorbirt und im Destillirgefässe enthalten sind, die Aetherdämpfe, ohne in dem Kühlapparate verdichtet zu werden.

Auch die Kühlung muss bei der Rectification vollständiger sein, als bei der Rohdestillation, wo neben den Aetherdämpfen auch Wasser- und Weingeistdämpfe mit abdestilliren, welche sich leichter verdichten lassen. Ohne Anwendung von Eiswasser ist diese Operation noch gefährlicher, als die Aetherbereitung selbst. Man hat daher alle bei dieser angegebenen Vorsichten ängstlich einzuhalten, da die Gefahr einer Entzündung der Aetherdämpfe noch naheliegender ist. Um eine zu rasche Destillation augenblicklich verhüten zu können, halte man kaltes Wasser in Bereitschaft, welches in das Wasserbad gegossen, die Temperatur rasch erniedrigt, und so der zu lebhaften Verflüchtigung des Aethers Schranken setzt. Häufig verbindet man die Vorlage in der pag. 86 Fig. 9 b. angegebenen Weise mit einer zweiten Flasche, in welche so viel Weingeist gegeben wird, dass der Schenkel der Verbindungsröhre gerade in dieselbe eintaucht. Man hemmt dadurch das Entweichen des Aetherdampfes in die Luft.

Bei der Rectification des Aethers geht anfänglich derselbe fast frei von Weingeist über, daher auch das spec. Gew. des Destillates nur 0·720 — 725 beträgt. Man thut gut, den Aether fractionirt aufzufangen, und nachdem ungefähr die Hälfte oder höchstens $^2/_3$ des angewandten käuflichen Aethers abdestillirt sind, die Vorlage zu wechseln. Man kann die Destillation dann weiter fortsetzen, bis etwa der Rückstand den 8. Theil vom ursprünglich angewandten Aether beträgt. Hätte er nicht mehr das spec. Gew., welches von der Pharmacopöe gefordert wird, so ist er immer noch zu anderen Präparaten, etwa zum Liquor Hoffmanni u. s. w. zu verwenden. Auch den weiteren Rückstand braucht man nicht verloren zu geben, setzt man die Destillation bei mässiger Wärme fort, so erhält man den übrigen Aether allerdings mit Weingeist gemengt, aber von Weinöl frei.

Vorkühler.

Man hat sich bemüht, durch eine besondere Construction der Rectificationsapparate die Ausbeute an reinem Aether zu erhöhen, dessen constante Begleiter, die Weingeist- und Wasserdämpfe, während der Destillation in besonderen Vorrichtungen zu verdichten und so vom Aether zu trennen. Es sind sogenannte Vorkühler empfohlen

worden, in welchen die schwerer flüchtigen, also leichter condensirbaren Beimengungen zurückgehalten werden sollten. Mohr hat mehrere Abbildungen von solchen Dephlegmatoren gegeben, sie sind anwendbar, wenn man aus einem Aether von bedeutend höherem spec. Gewichte, also mit einem sehr beträchtlichen Gehalte an Weingeist und Wasser, einen Weingeist-ärmeren Aether darstellen will. Bei der Rectification eines besseren käuflichen Aethers sind sie entbehrlich. Sehr wird man sich täuschen, wenn man glaubt, dass mittelst einer solchen Vorrichtung aus dem Rohdestillat des Aethers auf den ersten Schlag aller Aether bis auf den letzten Tropfen zu gewinnen und der Weingeist in ziemlich concentrirtem Zustande fast ganz frei vom Aether zu erhalten sei. So wie die permanenten Gase die Aetherdämpfe aufnehmen und durch die wirksamsten Kühlapparate unverdichtet entführen, so dunstet auch der Weingeist und das Wasser in den Aetherdämpfen ab und entziehen sich der Verdichtung in Räumen, deren Temperatur höher ist, als der Aether zur Verdampfung erfordert.

Es ist nicht schwer, die Verdunstung des Wassers und Weingeistes im Destillirapparate zu beschränken, aber unmöglich die vollständige Condensation der Wasser- und Weingeistdämpfe in einem auf 40° C. erwärmten Raume, der stets mit Aetherdämpfen erfüllt ist, zu bewirken. Destillirt man eine Mischung aus Aether, Weingeist und Wasser, die sich vermöge der Menge des letzteren in zwei Schichten getheilt hat, so behält allerdings die ätherische Schichte während des Verlaufes der Destillation ihren constanten Siedepunkt, aber die Temperatur der wässerigen Schichte steigt fort und fort, bis sie sich mit der des Wasserbades nahezu ins Gleichgewicht gestellt hat; dieser Wärmezunahme proportional nimmt auch die Verdunstung des Weingeistes und Wassers zu, die Dämpfe beider diffundiren in dem Aetherdampf und passiren mit demselben den Apparat. Es liegt sonach auf der Hand, dass man mit einer passenden Erwärmung des Wasserbades nahezu das erreicht, was der Vorkühler leisten soll. Der Siedepunkt des Aethers ist von dem des Wassers und Alcohols so entfernt, dass man den Aether durch eine 50° nicht übersteigende Temperatur so weit trennen kann, als es überhaupt ohne Anwendung von Bindemitteln angeht. Eine weiter gehende Scheidung gelingt aber auch in dem Dephlegmator nicht, wie Mohr's eigene Versuche erwiesen haben.

Wenn nun auch die Vorkühler bei weitem jene Vortheile nicht bieten, die man von ihnen erwartet hat, und wenn gleich mittelst

derselben eine scharfe Trennung der flüchtigeren von den minder flüchtigen Bestandtheilen einer Flüssigkeit nicht erreicht werden kann, so sind dieselben doch bei Flüssigkeiten, in welchen die minder flüchtigen Bestandtheile vorwiegen, also der Siedepunkt ein höherer ist, von praktischem Nutzen; sie ersparen eine wiederholte Rectification und leisten das in viel höherem Grade, was man sonst durch fractionirte Destillationen zu erreichen bemüht ist. Mohr's zuerst empfohlener Vorkühler besteht aus einem Gefässe aus Weissblech, das seitlich nahe am Boden einen Hahn oder statt dessen eine mittelst eines Pfropfes eingepasste rechtwinklicht gebogene Ausflussröhre hat. In dieses Gefäss ist ein zweites engeres — der Kühler — wasserdicht eingekittet, dasselbe hat einen kegelförmig verschmälerten Boden, der in eine Abflussröhre, welche durch das äussere Gefäss geht, ausläuft, und einen mit 2 Tubulaturen versehenen Deckel; in der Mitte zwischen beiden Tubulaturen befindet sich eine Querscheidewand, die bis nahe zum untern Boden reicht, und die Dämpfe zwingt, den längsten Weg von der einen Tubulatur zur andern zu machen. Der Kühler wird mittelst eines Korkes, durch den die Abflussröhre geht, auf eine Flasche gestellt, die eine Tubulatur mit dem Destillirapparate, die andere mit dem Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht, der am äusseren Gefässe befindliche Hahn geschlossen oder die statt desselben angebrachte Abflussröhre mit dem längeren Schenkel, der so lang wie der ganze äussere Kasten sein muss, nach aufwärts gerichtet. Beim Gebrauche füllt man in den Zwischenraum beider Gefässe Wasser, das bis 40° C. erwärmt ist; will man das Wasser wechseln, so dreht man die an der Seitenwand befindliche Abzugsröhre nach abwärts, damit das Wasser abfliessen könne.

Vorkühler von Mohr.

Der Aether ist farblos, dünnflüssig, von eigenthümlichem starken, durchdringenden Geruch und scharfem, brennenden, süsslichen, hintennach kühlenden Geschmack; er reagirt vollkommen neutral. Das spec. Gew. des reinen Aethers wird verschieden angegeben, nach Gay Lussac zeigt derselbe bei + 20° 0·715 und bei 12·5° = 0·7237, sein Siedepunkt liegt bei 35·6°. Wegen dieser grossen Flüchtigkeit verdunstet auch der Aether sehr rasch an der Luft, und erzeugt dabei eine starke Kälte. Das Volumen des Aethers erleidet durch die Wärme grössere Veränderungen, als das des Alcohols; der Aether dehnt sich nämlich, eben so wie der Alcohol, für jeden Temperaturgrad nicht um dieselbe Grösse aus, im Allgemeinen nimmt sein Volumen in dem Masse mehr zu, je mehr seine Temperatur sich

Eigenschaften des Aethers.

dem Siedepunkte nähert, bis — 44° erkältet, erstarrt er zu einer weissen Krystallmasse.

Gay Lussac hat die Grösse dieser Veränderungen, welche das Volumen des Aethers durch die Wärme erleidet, untersucht und dabei gefunden, dass vom Siedepunkte 35·66° des Aethers um je 5 Grade abwärts die Zusammenziehung in Tausendtheilen des Volumens bei 35·66° folgende Grössen beträgt:

Bei	0°,	5°,	10°,	15°,	20°,	25°,	30°,	35°
Zusammenziehung.	0,	8·15,	16·17,	24·16,	31·83,	39·14,	46·42,	52·06

Bei 40°, 45°, 50°, 55° unter dem Siedepunkt beträgt die Zsmmzhg. 58·77, 65·48, 72·01, 78·38 in Tausendtheilen des Volumens.

Der Aether entflammt sich schon bei Annäherung eines Lichtes und verbrennt bei unvollkommenem Luftzutritte mit einer etwas russenden Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengte Aetherdämpfe verbrennen mit äusserst gewaltsamen Explosionen. Daher ist grosse Vorsicht bei Verwahrung des Aethers nöthig, man hüte sich, ein Gemach, in welchem grössere Mengen Aether in die Luft verdampft sind, mit einem Lichte zu betreten, und lasse sich nie beikommen, in der Nähe einer brennenden Kerze Aether aus einer Flasche in eine andere zu leeren, lose bedeckte Aetherflaschen in der Nähe eines Feuers stehen zu lassen u. dgl. Man bewahre den Aether stets nur in kleineren Gefässen auf, und zwar sehr wohl verschlossen an kühlen Orten, wo man aber nicht nöthig hat, sich mit einem Lichte zu nähern. Um von den vielen Unglücksfällen, die sich fast alljährlich bei unvorsichtiger Gebahrung mit dem Aether ereignen, nur einen zu nennen, möge angeführt werden, dass gegen 18 Pfund Aether, die im Pagenstecher'schen Keller verdunsteten, eine ganz Bern erschreckende und alle Häuser erschütternde Explosion bewirkten, bei welcher das Kellergewölbe gesprengt und die darüber befindliche Apotheke zum Einsturze gebracht wurde. Indess hat auch diese leichte Entzündbarkeit des Aethers an der Luft ihre Grenze, 100 Volumstheile Luft dürfen durch den Aetherdampf auf höchstens 150 Mass ausgedehnt werden, wenn noch Entzündung stattfinden soll, und enthält die Luft zu viel (mehr als $^1/_3$ ihres Volumens) Aether, so lässt sich das Gemenge gleichfalls nicht mehr entzünden. Mit porösen Körpern oder Platindraht in Berührung, erleidet der Aether an der

Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. die Weinsäure durch Kalisalze nicht gefällt wird.

Lösliche Kalksalze, insbesondere Chlorcalcium, erzeugen in den Auflösungen der Weinsäure erst dann einen Niederschlag, wenn die freie Säure neutralisirt ist, bei Gegenwart von Salmiak entsteht aber auch dann kein Niederschlag, weil die weinsaure Kalkerde in Salmiak löslich ist. Versetzt man eine Lösung der Weinsäure mit Chlorcalcium und dann mit einem Ueberschuss von möglichst kohlensäurefreier Aetzkalilösung, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur kein Niederschlag, beim Kochen dagegen trübt sich die Mischung und bei bedeutenderen Mengen erstarrt sie zu einer Gallerte. Nach dem Erkalten wird die Mischung wieder klar. Chlorcalcium

Das Verhalten der Weinsäure zur Kalkerde gibt das zuverlässigste Mittel an die Hand, dieselbe von der Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure zu unterscheiden. Die Traubensäure erzeugt mit Kalksalzen selbst in schwachsauren Lösungen eine Fällung, ja sie trennt wie die Kleesäure den Kalk aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure, und erzeugt daher in Gypslösungen nach einiger Zeit eine Trübung, auch ist die traubensaure Kalkerde in Chlorammonium fast unlöslich. Wird eine Auflösung der Traubensäure mit Chlorcalcium und dann mit Kalilösung versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der erst im grossen Ueberschuss von Kali sich löst und beim Kochen zwar wieder erscheint, aber bei weitem nicht in der Menge, wie dies bei der weinsauren Kalkerde der Fall ist. Die Citronensäure gibt bei gleicher Behandlung eine Fällung, die durch Kochen nicht verändert wird. Citronensaure Salze erzeugen mit Chlorcalcium nur in concentrirteren Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag, in verdünnteren dagegen erst dann, wenn die Mischung gekocht wird. Auch die citronensaure Kalkerde ist in Salmiak unlöslich. Aepfelsäure endlich erzeugt in wässerigen Lösungen mit Chlorcalcium keinen Niederschlag. Unterscheidung von der Traubensäure, von der Citronensäure, von der Aepfelsäure.

Die Weinsäure findet sich in vielen Pflanzen, und zwar theils frei, theils an Basen gebunden, insbesondere im Safte der Trauben, in den Tamarinden, in der Wurzel von Rubia tinctorum, in den Gurken und Kartoffeln, in den Maulbeeren, der Ananas, in der Wurzel von triticum repens, Leontodon Taraxacum, im schwarzen Pfeffer, in der Zwiebel von Scilla maritima, im Holz von Quassia amara, in der Rinde von Quassia Simaruba, im Kraut von Chelidonium Vorkommen.

majus, im Lichen islandicum u. s. w. Indess dürfte bei manchen der genannten Pflanzen eine Verwechslung mit Aepfel- oder Citronensäure stattgefunden haben.

Chemische Constitution. Die Weinsäure bildet mit der Aepfel- und Citronensäure eine Gruppe von organischen Verbindungen, die unter einander bezüglich ihres chemischen Verhaltens grosse Analogien bieten. Allen diesen Säuren liegt derselbe Atomencomplex $C_4H_2O_4$ zu Grunde, sie unterscheiden sich von einander nur durch eine verschiedene Menge von Sauerstoff oder von chemisch gebundenem Wasser. Auch ihre letzten organischen Zersetzungsproducte, die sie insbesondere bei der Behandlung mit Alkalien liefern, sind dieselben, nämlich Kleesäure und Essigsäure. Ebenso besitzen diese Säuren die gemeinsame Eigenschaft, unter dem Einflusse der Wärme verschiedene isomere Modificationen zu erleiden, und mit Fermenten in Berührung sich in fette Säuren zu verwandeln. Nach der Radicaltheorie betrachtet man die Weinsäure als das Oxyd des Tartryls, welches nach Liebig die Elemente von 2 Aeq. Formyl (C_2H) 2 enthält.

Verhalten zu den wichtigeren Bestandtheilen der Thierkörper. Ueber die Beziehungen der arzneilichen Wirkungen dieser Säure zu ihrem chemischen Verhalten weiss die Chemie keinen Aufschluss zu geben. Die Peptone werden durch die Weinsäure so wenig wie durch alle übrigen Säuren gefällt, und auch die eiweissartigen Substanzen bilden mit der Weinsäure lösliche Verbindungen. Im freien Zustande genossen tritt die Weinsäure unverändert wieder im Harne auf, ob aber sämmtliche in dem Körper aufgenommene Weinsäure auf diesem Wege wieder aus dem Körper geschafft werde, ist damit noch keineswegs erwiesen, sondern nur dargethan, dass sie sich längere Zeit im Blute unverändert erhalte und deshalb mit den übrigen flüssigen Bestandtheilen des Blutes in jenen Organen secernirt werde, die ihrer exosmotischen Strömung günstig sind. Dass eine Säure von so starken Affinitäten wie die Weinsäure in den statischen Verhältnissen eines oder des anderen Organes Veränderungen bewirken und insofern die Function der betroffenen Organe influiren müsse, kann nicht bezweifelt werden. Welcher Art aber diese Wirkungen seien, ist nicht ermittelt.

† 29. Aether aceticus.

Essigäther.

Naphta aceti. Naphta seu aether vegetabilis.
(Essigsaures Aethyloxyd.)

℞

Krystallisirtes essigsaures Natron, das vollständig ausgetrocknet wurde . . . . . *sechszehn Unzen.*

Gebe es in einen Glaskolben und übergiesse es mit einer Mischung aus

höchst rectificirtem Weingeist . . . . *sechszehn Unzen*

und aus

englischer Schwefelsäure . . . . . *zwanzig Unzen.*

Lasse das Gemisch 24 Stunden stehen, dann destillire, nachdem der Kolben mit dem Liebig'schen Kühler verbunden wurde, in eine gut abgekühlte Vorlage

achtzehn Unzen

ab. Das Destillat schüttle mit einer gleichen Volummenge einer vollständig gesättigten Kochsalzlösung.

Hierauf werde die Aetherschichte abgehoben und durch 24stündiges Stehen über Chlorcalcium entwässert, endlich aus dem Wasserbade rectificirt und in gut verschlossenen Gefässen bewahrt.

Die farblose, wasserhelle, eigenthümlich angenehm riechende Flüssigkeit sei von jeder Säure frei, vollkommen flüchtig, vom spec. Gew. 0·895 und in nicht weniger als in 10 Gewichtstheilen destillirten Wassers löslich.

Allgemeine Bemerkungen.

Die Darstellung des chemisch reinen Essigäthers hat seine Schwierigkeiten; nach den bisherigen Vorschriften der Pharmacopöen dargestellt, enthält er überschüssigen Weingeist, Aether oder Wasser. Auch die obige Vorschrift besteht nicht auf der Forderung, dass chemisch reiner Essigäther in den Apotheken vorhanden sei, denn sie gestattet eine, wenn auch nur geringe Abweichung des spec. Gewichtes und eine etwas grössere Löslichkeit des Präparates in Wasser, als dem reinen Essigäther zukommt.

Zur Darstellung des Essigäthers gibt es zwei Wege. Entweder destillirt man ein Gemisch aus Weingeist, Essigsäure und Schwefelsäure, oder man nimmt statt der Essigsäure ein essigsaures Salz. Das erstere Verfahren ist das ältere und wurde von Scheele und Thenard befolgt, und in jüngster Zeit wieder von Mohr empfohlen.

Nur nach der Vorschrift der französischen Pharmacopöe wird nach dieser Methode der Essigäther bereitet. Alle übrigen Pharmacopöen schreiben die Benützung essigsaurer Salze bei der Bereitung des Essigäthers vor.

Darstellung aus essigsauren Salzen.

Bis in die jüngste Zeit war zur Darstellung essigsaurer Verbindungen der Bleizucker als Materiale vorzugsweise beliebt, erst seit kurzem tritt das essigsaure Natron in Concurrenz und bei der vorgeschrittenen chemischen Technik, der die Reindarstellung dieses Salzes immer wenigere Schwierigkeiten bietet, ist zu erwarten, dass der Bleizucker bei Bereitung von pharmaceutischen Präparaten immer mehr werde verdrängt werden; obgleich sich die Praktiker, welche die Vortheile der Darstellungsmethoden nicht einem stöchiometrischen Calcül zu unterwerfen, sondern nach dem relativ billigeren Anschaffungspreis des Rohmaterials allein abzuschätzen pflegen, noch lange nicht werden überzeugen lassen, dass man mit essigsaurem Natron keine theureren Präparate erhält, wie aus Bleizucker, ungeachtet dieser im Vergleich zu jenem, um die Hälfte billiger aus dem Handel bezogen wird.

Man kann allerdings aus Bleizucker ein den Anforderungen der Pharmacopöe entsprechendes Präparat darstellen, aber nie mit der Sicherheit des Erfolgs, als bei Anwendung von essigsaurem Natron, und stets mit Einbusse an der Ausbeute.

Diese ist zunächst bedingt: 1. durch die vollständige Ausscheidung der Essigsäure aus dem essigsauren Salze, und 2. durch die möglich kleinste Menge von Zersetzungsproducten des Alcohols, die bei der Darstellung von Aetherarten mittelst Schwefelsäure stets auftreten. In dem Masse, als man die Zersetzung der essigsauren Salze und insbesondere des essigsauren Bleioxyds durch Anwendung grösserer Mengen Schwefelsäure begünstiget, gefährdet man die Verwandlung des Alcohols in Aether und Wasser, und veranlasst dagegen dessen Zersetzung in andere Verbindungen, welche dem Präparate einen unangenehmen Geruch ertheilen.

Das essigsaure Natron wird von der Schwefelsäure leichter zersetzt als der Bleizucker, denn man kann, weil das Natron 2 Aeq. Schwefelsäure zu binden vermag, das chemische Moment der Schwefelsäure noch durch die grössere Masse begünstigen, was bei dem Bleizucker nicht geschehen darf, weil das Bleioxyd nur 1 Aeq. Schwefelsäure aufnehmen kann, überdies entzieht das ausgeschiedene schwefelsaure Bleioxyd Theilchen des Bleizuckers, auf die es sich nieder-

schlägt, der Zersetzung, und will man diese durch fortgesetztes Erhitzen erzwingen, so erzielt man damit nur eine Verunreinigung des Präparates mit Aether, Weinöl und schwer zu beseitigenden Zersetzungsproducten der Schwefelsäure sowohl, wie des Weingeistes und der Essigsäure, keineswegs aber eine grössere Ausbeute. Wie wenig vortheilhafter die Darstellung des Essigäthers aus Bleizucker als die aus essigsaurem Natron sei, möge ferner auch daraus beurtheilt werden, dass 1 Pfund Bleizucker 9 Loth, 1 Pfund krystallisirtes essigsaures Natron 12 Loth Essigsäure enthalte, dass die Zersetzung des letzteren Salzes mittelst Schwefelsäure vollständig, die des Bleizuckers unvollständig gelinge, dass die Destillation des Aethergemisches bei Anwendung von Bleizucker ohne Zersetzung des Aethers und des Alcohols nicht bis zu Ende geführt werden könne, und die Ausbeute sonach nothwendig geringer ausfalle. Mit gutem Grunde ist daher das essigsaure Natron als Materiale bei Bereitung des Essigäthers benützt worden.

Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile.

Zur Darstellung des Präparates aus essigsaurem Natron braucht man nebst diesem Salze noch Weingeist und Schwefelsäure. Die relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile werden in verschiedenen Recepten sehr abweichend angegeben, ohne dass man dafür immer empirische oder stöchiometrische Gründe aufzufinden vermöchte. Nach fast allen Recepten, die in die verschiedenen Landespharmacopöen Aufnahme gefunden haben, wird eine grössere Menge Weingeist vorgeschrieben, als nöthig ist, um mit der im essig- *a.* Weingeist, sauren Natron enthaltenen Säure den entsprechenden Aether zu bilden. Der Grund liegt darin, dass der Essigäther und der Weingeist nahe gleiche Siedepunkte haben, daher von letzterem besonders zu Anfang der Operation, wo noch nicht alle Essigsäure aus dem Salze frei geworden ist, ein Theil unverbunden abdestillirt. Würde man die gerade stöchiometrisch nothwendige Menge Alcohol anwenden, so bliebe demnach ein Theil der Essigsäure frei, da sie keinen Alcohol vorfindet, mit dem sie Aether bilden könnte. Ausserdem werden aber, wenn auch geringe Mengen Weingeist von der Schwefelsäure zurückgehalten, wie man sich bei Untersuchung des Rückstandes überzeugen kann, der bei der Bereitung des Essigäthers erhalten wird.

b. Schwefelsäure nach der früheren Vorschrift,

Ebenso verschieden wird die Menge der Schwefelsäure angegeben; nach der österreichischen Pharmacopöe von 1834 bestand das Aethergemisch aus 8 Unzen getrocknetem essigsauren Natron, 3 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 6 Unzen Alcohol,

vom spec. Gew. 0·830. Kam das essigsaure Natron völlig entwässert zur Anwendung, so reicht die Schwefelsäure nicht einmal hin, um mit dem Natron ein neutrales Salz zu bilden, eine völlige Zerlegung des essigsauren Natrons war bei einem solchen Verhältnisse daher gar nicht zu erreichen, und doch wurde die Menge Weingeist mehr als doppelt so hoch genommen, als zur Bindung der Essigsäure erforderlich war.

nach der preussischen Pharmacopöe.

Die neueste preussische Pharmacopöe bereitet das Aethergemisch aus 12 Unzen trockenem essigsauren Natron, 13 Unzen Weingeist, von 0·810 spec. Gew. und 14 Unzen Schwefelsäure. Becker, welcher über die Darstellung des Essigäthers sehr genaue Untersuchungen anstellte, empfiehlt als bestes Aethergemisch 23¼ Theil Weingeist von 0·830 spec. Gew., 24 Theile trockenes essigsaures Natron und 29 Theile Schwefelsäure. Mit diesen Verhältnissen stimmen die Gewichtsmengen, welche in der Vorschrift der Pharmacopöe angegeben sind, sehr nahe überein.

Stöchiometrische Verhältnisse.

Nach den stöchiometrischen Verhältnissen erfordert ein Aequiv. trockenes essigsaures Natron (82 Gwthl.) ein Aequivalent wasserfreien Weingeist (46 Gwthl.) und 2 Aequiv. Schwefelsäurehydrat (98 Gwthl.). Darnach sollten auf 16 Unzen trockenes essigsaures Natron 10·4 Unzen höchst rectificirter Weingeist und 19·1 Unzen Schwefelsäure genommen werden; es ist also ein Drittheil mehr Weingeist in dem Aethergemisch vorhanden, als die im essigsauren Natron enthaltene Säure zur Bildung des Essigäthers bedarf. Dieser Ueberschuss verursacht allerdings einen kleinen Verlust an Weingeist, aber beim Einhalten der stöchiometrischen Verhältnisse würde man eine noch günstigere Ausbeute an Essigäther erhalten. Ich habe bei meinen Versuchen mit dieser von Becker empfohlenen Mischung die besten Resultate erzielt, und kann sie daher als die vortheilhafteste erklären.

Beschreibung des Verfahrens.

Das technische Verfahren bei der Bereitung des Essigäthers ist folgendes.

Trocknen des Natronsalzes.

Zuerst trocknet man eine nöthige Menge krystallisirtes essigsaures Natron auf die pag. 21 angegebene Weise. Man kann den hierbei entstehenden Gewichtsverlust auf den vierten Theil der angewandten Menge des krystallisirten Salzes anschlagen. In flachen Gefässen geht das Austrocknen sehr rasch vor sich, in tiefen Schalen dagegen erhält sich die Masse weit länger im wässerigen Flusse und nur durch unverdrossenes Umrühren lässt sich die Verdunstung des

Wassers, welche durch die an der Oberfläche sich bildende Salzkruste aufgehalten wird, bewerkstelligen. Ein scharfes Austrocknen des Salzes ist für den vorliegenden Zweck nicht nöthig; es genügt, wenn die Salzmasse bis zur staubigen Trockne gebracht ist. Man bringt sie hierauf zu einem Pulver zerrieben in den Glasballon, oder wenn man aus Retorten lieber destillirt, in eine tubulirte Retorte, welche letztere sogleich mit dem Liebig'schen Kühlapparate auf die pag. 23, Fig. 6 angegebene Weise verbunden werden kann.

Mischung der Schwefelsäure mit Weingeist.

Hierauf bereitet man sich die Mischung von der nöthigen Menge Schwefelsäure mit dem Weingeiste. Man nimmt zu diesem Ende am zweckmässigsten ein Metallgefäss, gibt die abgewogene Menge Schwefelsäure hinein, stellt das Gefäss in kaltes Wasser und lässt an dessen Rande den Weingeist hinabfliessen, so dass er auf der Schwefelsäure schwimmt. Durch rasches Umrühren mit einer Spatel kann man die Mischung bewerkstelligen, ohne dass hierbei eine beträchtliche Temperaturerhöhung stattfindet. Minder zweckmässig wird die Mischung durch Eingiessen der Schwefelsäure in den Weingeist bewerkstelligt, da die Wärmeentwicklung hierbei so bedeutend werden kann, dass sich dabei Weinöl bilden kann und Weingeist in nicht unerheblicher Menge verflüchtiget.

Man legt wohl gerade auf die Erhitzung des Gemisches einen praktischen Werth, da man annimmt, dass hierbei die Bildung von Aetherschwefelsäure vollständiger erfolge. Indess ist es keineswegs erwiesen, dass der Bildung des Essigäthers die der Aetherschwefelsäure nothwendig vorausgehen müsse, übrigens sind die Bedingungen zur Entstehung dieser Verbindung nach den von der Pharmacopöe gegebenen Verhältnissen von Schwefelsäure und Weingeist ohnehin erfüllt, denn concentrirte Schwefelsäure bildet mit 90 % Weingeist schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen Aetherschwefelsäure, man braucht sich deshalb keinen Verlust gefallen zu lassen.

Noch weniger vortheilhaft ist die Mischung des essigsauren Salzes mit dem Weingeiste für sich und dem hierauf folgenden Zusatz der concentrirten Schwefelsäure; denn die Masse erhitzt sich hierbei, wenn man das Eintragen der Schwefelsäure beschleunigen will, so sehr, dass mehrere Unzen Flüssigkeit währenddem abdestilliren. Ueberdiess ballt sich hierbei das essigsaure Natron in Klumpen zusammen, welche sich fest an die Wandungen des Destillirgefässes anlegen, während des Verlaufes der Destillation nur wenig an Umfang ab-

nehmen und der Entstehung von Producten der trockenen Destillation Anlass geben. Wollte man in dieser Ordnung verfahren, so müsste wenigstens mittelst eines langen bis an den Boden des Destillirgefässes reichenden Trichterrohres die Schwefelsäure eingetragen werden, wobei allerdings das am Boden des Gefässes liegende essigsaure Natron in die unmittelbarste Berührung mit der Schwefelsäure käme und von dieser am wirksamsten durchdrungen werden kann; indess ist damit kein besonderer Vortheil erreicht. Die Mischung muss jedenfalls längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleiben; denn wollte man unmittelbar darauf, also bevor noch das Säuregemisch die Salzmasse durchdrungen hat, die Destillation beginnen, so findet eine nur unvollständige Zersetzung des essigsauren Salzes statt, und man verflüchtiget mehr Aether und Weingeist bevor die Essigsäure frei wird. Das wichtigste zur Erzielung eines guten und insbesondere eines ätherfreien Präparates ist nämlich eine innige Mengung des essigsauren Natrons mit dem Säuregemisch, sie muss daher durch häufiges Schütteln begünstigt werden. Ueberlässt man die Mischung der ungestörten Ruhe, so bedeckt sich das am Boden sitzende Salz mit einer Kruste von schwefelsaurem Natron, die saure Flüssigkeit bleibt über derselben unwirksam stehen, und beim nachfolgenden Erhitzen ist dann das Anbrennen der Salzmasse die unausbleibliche Folge. Je vollständiger die Zersetzung des essigsauren Natrons durch die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wird, desto besser geht die nachfolgende Destillation vor sich, und desto ergiebiger wird die Ausbeute an reinem Präparate.

Destillation. Hat man die Mischung der Säure mit dem Salze aufs innigste bewirkt, so kann die Destillation ganz gut auf offenem Feuer geschehen, die Anwendung des Sandbades darf nur dann nicht umgangen werden, wenn man Bleizucker als Darstellungsmateriale wählte, oder die innige Mischung des Salzes mit der Säure vernachlässigte. Hat das Gemisch längere Zeit gestanden, so beginnt die Destillation schon bei ganz gelinder Erwärmung, und kann auch mit einem geringen Aufwande an Brennmateriale in sehr kurzer Zeit zu Ende geführt werden. Wegen der Flüchtigkeit des Essigäthers wird eine gute Kühlung nothwendig. Man gibt bei derartigen Destillationen der Anwendung eines Kolbens als Destillirgefäss den Vorzug vor der Retorte. Bei der pag. 23 dargestellten Einrichtung des Apparates dürfte es indess schwer halten, gewichtige Gründe anzuführen, dass sich bei Anwendung einer tubulirten Retorte die Destillation nicht ebenso bequem als nett, wie in

einem Kolben vornehmen lasse. Ich meinerseits erkenne bei ersterer darin einen wesentlichen Vortheil, dass vermöge des längeren nach aufwärts gerichteten und von der Wärmequelle mehr entfernten Retortenhalses eine Condensation der minderflüchtigen Bestandtheile noch innerhalb des Destillirgefässes mehr begünstigt wird, und dass selbst, wenn das Gemisch während des Siedens aufspritzen oder Dampfbläschen aufwerfen sollte, eine Verunreinigung der Röhre, welche die Retorte mit dem Kühler verbindet, weniger stattfinden kann, als diess bei dem Gebrauche eines Kolbens der Fall ist. Gewiss lässt sich mit dem einen Gefässe bei verständiger Handhabung ebenso rein die Operation durchführen, wie mit dem andern, und nur die Gewohnheit oder Liebhaberei wird in solchen Fällen auf die vorzugsweise Eignung des Gefässes einen besonderen Werth legen.

Die Pharmacopöe schreibt vor, die Operation zu unterbrechen, wenn das Destillat 18 Unzen beträgt. Nach der Menge von Weingeist und Essigsäure können 17 Unzen Essigäther gebildet werden, da Weingeist im Ueberschusse angewendet und Wasser abgeschieden wurde, so lassen sich ganz leicht 18 Unzen Destillat abziehen und damit der Essigäther vollständig gewinnen.

Die folgenden Operationen haben den Zweck, den bei der Destillation erhaltenen Essigäther zu reinigen. Derselbe enthält in der Regel Weingeist, Wasser und Spuren von Essigsäure, Weinöl, Aether.

Entfernung des Weingeistes.

Zur Entfernung des Weingeistes dient eine völlig gesättigte Kochsalzlösung. Diese nimmt den Weingeist mit dem geringsten Verlust an Essigäther auf. Die Darstellung einer gesättigten Kochsalzlösung ist aber nicht so schnell geschehen, wie es den Anschein haben möchte; das Lösungsverhältniss zwischen Kochsalz und Wasser bleibt nämlich bei allen Temperaturen ziemlich nahe dasselbe. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert 1 Theil Kochsalz 2·77 Theile Wasser um gelöst zu werden. Bei 100° dagegen 2·5 Theile Wasser. Auf die wenigst umständliche Weise verschafft man sich demnach eine gesättigte Kochsalzlösung und zugleich die Ueberzeugung, dass man die Sättigung erreicht habe, wenn man sich 1 Gwthl. Kochsalz und 2·5 Gwthl. Wasser abwiegt, beides in eine Porzellanschale gibt, diese erwärmt und zugleich durch Reiben mit einem Pistille die Auflösung befördert. Ist diese nahezu erreicht, so lässt man erkalten, nimmt eine dem erhaltenen Aether gleiche Volummenge derselben, gibt sie in eine Flasche, den Aether darüber und schüttelt das Gemisch zeitweise auf. Man bemerkt hierbei eine Volumverminderung des Aethers in dem

Grade, als derselbe Wasser und Weingeist enthält; war die Kochsalzlösung nicht völlig gesättigt, so erleidet man einen grösseren Verlust an Aether. Bei den von der Pharmacopöe gegebenen Verhältnissen beträgt die Gewichtsabnahme des Essigäthers nach der Behandlung mit Kochsalzlösung ungefähr den 8. Theil vom ursprünglichen Destillate. Die vom Essigäther abgenommene Salzlösung gibt bei der Destillation anfangs eine kleine Portion stark nach Essigäther riechendes, hierauf ein rein weingeistiges Destillat, das bei einem Pfunde rohen Essigäther (nach der Vorschrift der Pharmacopöe bereitet) kaum anderthalb Unzen betrug, der weitere Nachlauf besitzt nur mehr einen schwachen weingeistigen Geschmack. Nach mehrstündigem Stehen wird mittelst eines bis an den Boden der Flasche reichenden Winkelhebers die Salzlösung abgehoben, und dagegen grob gepulvertes Chlorcalcium
Entwässerung. in die Flasche gebracht. Um eine völlige Entwässerung des Aethers zu bewirken, lässt man die Mischung 24 Stunden stehen. Die Flüssigkeit bildet auch hierbei zwei Schichten, indem das im Essigäther enthaltene Wasser eine rasche Auflösung des Chlorcalciums bewirkt. Aber auch der entwässerte Essigäther löst Chlorcalcium reichlich auf, und gibt damit eine krystallinische Verbindung, welche beim Erwärmen ohne zu schmelzen den Essigäther wieder entweichen lässt. Wird die Rectification des Essigäthers im Wasserbade vorgenommen, so kann man beide Flüssigkeitsschichten in das Destillirgefäss geben, denn das vom geschmolzenen Chlorcalcium aufgenommene Wasser entweicht bei der Temperatur nicht, bei welcher der Essigäther siedet, und man erleidet keinen Verlust an letzterem; trennt man die Aetherschichte von der Chlorcalciumlösung, so gibt man den Essigäther, der in letzterer enthalten ist, verloren.

Entsäuerung. Eine besondere Entsäuerung des Aethers vorzunehmen ist nicht nöthig; die kleinen Mengen Essigsäure, welche bei gut geleiteter Arbeit in das erste Destillat übergehen, werden bei der nachfolgenden Behandlung mit Kochsalzlösung und Chlorcalcium von den wässerigen Lösungen aufgenommen. Da der Essigäther von den alkalischen Basen sehr leicht zersetzt wird, so wäre es nicht einmal vortheilhaft, den Essigäther mit alkalischen Lösungen zu schütteln. Ein sehr stark saures Präparat müsste bei der Behandlung mit Chlorcalcium durch Zusatz von gepulvertem Aetzkalk seiner Säure beraubt werden, eine Beimischung von Kalkhydrat würde schon zerlegend auf den Essigäther wirken. Die Haltbarkeit des Essigäthers ist desto grösser, je sorgfältiger er entwässert wurde, wasserhältiger Aether wird leichter sauer.

Als durchaus unzweckmässig muss das Verfahren bezeichnet werden, den rohen Essigäther mit Umgehung der Kochsalzlösung blos mit Chlorcalcium zu behandeln. Das Chlorcalcium nimmt nebst dem Wasser und Weingeist viel grössere Mengen Essigäther auf, als die Kochsalzlösung, und bei der nachfolgenden Rectification destillirt mit dem Essigäther auch Weingeist über, so dass zur Entfernung des letzteren eine wiederholte Rectification nöthig würde. Diese ohne Beeinträchtigung der Güte des Präparates vorzunehmen, gestattet aber die leichte Zersetzbarkeit des Essigäthers nicht, derselbe wird bei jeder Rectification stärker sauer.

Die Ausbeute an reinem Präparat beträgt dem Gewichte nach nahe so viel als Weingeist verbraucht wurde. Im Handel kommt ein Essigäther von auffällig billigem Preise vor, er ist aber auch so schlecht, dass er allerdings dem bisherigen officinellen Essigäther substituirt werden konnte, aber den Anforderungen der neuen Pharmacopöe nicht mehr entspricht. Ausbeute.

Der chemische Vorgang bei der Bereitung des Essigäthers ist folgender. Durch das Zusammentreffen von höchst rectificirtem Weingeist mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Aetherschwefelsäure, es ist gar nicht nöthig das Gemisch erwärmen zu lassen, oder gar wie Mohr will, dessen Erwärmung zu begünstigen, wobei durch Verdampfung viel Weingeist verloren wird, denn der Weingeist, welcher nicht schon während der Vermischung von der Schwefelsäure gebunden wurde, wird bei dem nachfolgenden 24stündigen Stehen jedenfalls von dem Säuregemisch aufgenommen. Die gebildete Aetherschwefelsäure zerlegt sich aber mit dem essigsauren Natron in saures schwefelsaures Natron und Essigäther. Ob gerade diese Reihenfolge von Processen stattfinden müsse, ist keineswegs entschieden, denn die Bildung von Essigäther erfolgt auch in einem Gemisch aus Weingeist, Essigsäure und Schwefelsäure, in welchem weder vor, noch während der Destillation Aetherschwefelsäure enthalten ist, ferner bei der Destillation von Eisessig und höchst concentrirtem Alcohol ohne Mitwirkung der Schwefelsäure, und giesst man in die weingeistige Lösung des essigsauren Natrons Schwefelsäure, so destillirt schon während des Eingiessens der Säure Essigäther ab; dieser wird jedoch auch bei der Destillation von Aetherschwefelsäure und ätherschwefelsauren Salzen mit Essigsäure oder mit essigsauren Salzen erhalten. So viel steht daher fest, dass die Aetherschwefelsäure an die Essigsäure den Aether abgibt, dass sie aber zur Erklärung des Vorgangs.

Bildung des Essigäthers nicht nothwendig ist. Die praktische Seite der Frage bleibt sonach nur die, ob die Aetherschwefelsäure die Essigätherbildung begünstiget. Darüber aber fehlen die entscheidenden Versuche.

Darstellung aus Essigsäure.

Die zweite Methode bei Darstellung des Essigäthers besteht darin, dass man concentrirte Essigsäure, Weingeist und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Dieser in älterer Zeit befolgten Methode spricht Mohr das Wort und er empfiehlt in seinem Commentar zur preussischen Pharmacopöe: 9 Theile Essigsäure (aus 10 Theilen krystallisirtem essigsauren Natron mit 4 Theilen roher Schwefelsäure dargestellt) mit 8 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und ebensoviel concentrirter Schwefelsäure gemischt der Destillation zu unterwerfen und 10 Theile abzudestilliren. Es ist schon von vorne herein kein triftiger Grund zu finden, weshalb eine Operation — die Darstellung der Essigsäure — getrennt vorgenommen werden sollte, da sie sich mit der zweiten — der Bereitung des Essigäthers — so leicht verbinden lässt; die Destillation geht bei einer Mischung von essigsaurem Natron, Weingeist und Schwefelsäure so leicht von statten und kann unbeschadet der Güte des Destillates bis zur Erschöpfung des Aethergemisches fortgeführt werden, dass wahrlich kein Grund vorliegt, deshalb eine Modification des Verfahrens eintreten zu lassen. Ueberdies steht auch die Ausbeute qualitativ und quantitativ der weit nach, welche bei dem erstangegebenen Verfahren gewonnen wird. Schon beim Vermischen mit der Kochsalzlösung nimmt das Volumen der ätherischen Schichte auffällig ab, und dasselbe mindert sich noch mehr bei dem Entwässern derselben mit Chlorcalcium. Ich habe nach einmaliger Behandlung des Essigäthers (der durch Destillation eines Gemisches aus Essigsäure vom spec. Gew. 1·052, höchst rectificirtem Weingeiste und concentrirter Schwefelsäure in den stöchiometrischen nahe kommenden Verhältnissen bereitet wurde) mit Kochsalzlösung und Chlorcalcium ein Präparat erhalten, dessen spec. Gewicht 0·865 war, und das zur Lösung 8 Gewichtstheile Wasser benöthigte; der liebliche Geruch des Essigäthers war durch einen minder angenehmen Beigeruch gedeckt, in der Kochsalzlösung, so wie im Chlorcalcium waren erhebliche Mengen Weingeist und Essigsäure enthalten und selbst der Geruch von reinem Aether war deutlich wahrnehmbar. Als ich 14 Unzen Essigsäure von 1·04 spec. Gew., 8 Unzen höchst rectificirten Weingeist und 12 Unzen Schwefelsäure zur Aethermischung benützte, erhielt ich gleichfalls ein nach Essigäther riechendes Destillat,

das sehr stark sauer reagirte, ein spec. Gew. von 0·923 zeigte, mit gleich viel Wasser geschüttelt mehr als ein Drittheil seines Volumens einbüsste und wenig über 3 Unzen gereinigten Essigäther von obiger Beschaffenheit lieferte.

Nach meinen Versuchen hat man mit Recht diese Bereitungsmethode des Essigäthers verlassen, und ich sehe in keiner Richtung irgend einen Vortheil der bei derselben erreicht werden könnte. Die Bereitungsart ist weder einfacher noch leichter ausführbar, sie erspart weder am Brennstoff noch am Darstellungsmateriale, sie verkürzt nicht die Arbeit, und liefert kein besseres, eher ein schlechteres Product.

Der Essigäther ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von lieblichem, angenehmem Geruch und höchst brennendem Geschmack, ohne jede Reaction auf Lakmuspapier, und es tritt selbst dann, wenn man das Reagenspapier in Aether eingetaucht an der Luft trocken werden lässt, keine saure Reaction auf. Das spec. Gew. des Essigäthers wird verschieden angegeben, nach den neuesten Bestimmungen von Becker und den nahe damit übereinstimmenden von Marsson hat der Essigäther bei + 17° das spec. Gew. 0·903 — 0·905. Mit Wasser gesättigter Essigäther zeigt das spec. Gew. 0·91, er scheidet bei + 3·75° kleine Wassertröpfchen ab. Der Siedepunkt des Essigäthers liegt bei + 78°. Eigenschaften.

Der Essigäther zeigt ein eigenthümliches Verhalten zum Wasser. Schüttelt man gleiche Volumen beider Flüssigkeiten, so nimmt die Aetherschichte in dem Masse ab, als das Präparat mehr Weingeist enthält. Bei einem guten Präparate soll diese Volumsverminderung höchstens den 5. Theil der ursprünglichen Aetherschichte betragen, bei möglichst reinem Essigäther ist die Volumsverminderung noch geringer. Um dieses Verhalten des Aethers zu ermitteln, nimmt man einen graduirten Stehcylinder von kleinem Durchmesser oder ein graduirtes Proberöhrchen (auch die bei den acidimetrischen Bestimmungen verwendete Bürette (pag. 13) kann dazu benützt werden), gibt nach sorgfältiger Entfernung aller etwa darin befindlichen Feuchtigkeit ein bestimmtes Volumen des Essigäthers und hierauf eine gleiche Raummenge Wasser hinein, verstopft die Oeffnung des Gefässes und schüttelt die Flüssigkeit gut durcheinander, jedoch mit der Vorsicht, dass der Pfropf des Gefässes nicht benetzt werde. Nach einigem Stehen visirt man die Aetherschichte genau ab, um aus der Erhebung der Wassersäule und der Verminderung der Aetherschichte die Volums- Verhalten zu Wasser.

abnahme des zu prüfenden Essigäthers zu erfahren. Die Pharmacopöe fordert diese Prüfungsmethode nicht, genau graduirte Gefässe finden sich nicht in allen Apotheken, auch erfordert das Ablesen der Höhe der Flüssigkeitsschichten eine Uebung und grössere Genauigkeit im Messen, so dass die hierbei unterlaufenden Beobachtungsfehler leicht ein ganz falsches Urtheil über die Qualität des Präparates veranlassen könnten.

Löslichkeit in Wasser. Nach übereinstimmenden Versuchen von Becker, Marsson und Mohr erfordert der Essigäther 11·5 Gewichtstheile Wasser zur Lösung. Die Ermittlung des Lösungsverhältnisses lässt sich auf einer empfindlichen Tarawage ganz gut ausführen. Man nimmt zu diesem Ende ein völlig trockenes Fläschchen, das mit einem Glaspfropf sich luftdicht verschliessen lässt, wiegt eine beliebige Menge (etwa 20—30 Gran) Essigäther darinnen ab, und setzt, um nach der Forderung der Pharmacopöe über die Beschaffenheit des Präparates eine Auskunft zu erlangen, anfangs das 7fache Gewicht destillirtes Wasser hinzu. Nach Verstopfung des Fläschchens schüttelt man die Mischung tüchtig durch. Sammelt sich nach kurzem Stehen eine klare Aetherschichte auf der Wasserfläche, so kann man ganz getrost noch einen oder nach der Höhe der gebliebenen Aetherschichte noch zwei Gewichtstheile Wasser hinzufügen. Hatte sich aber der Essigäther nur mehr in perlenden Bläschen auf der Wasserschichte angesammelt, so ist man seiner völligen Auflösung im Wasser schon ziemlich nahe und man muss mit dem Wasserzusatze sparsamer sein. Sammelt sich nach dem Schütteln von 9 Gwthlen. Wasser und einem Gwthle. Essigäther noch eine Aetherschichte auf der Wasserfläche, so hat man das von der Pharmacopöe geforderte Lösungsverhältniss erreicht; im Gegentheile ist das Präparat mangelhaft, es enthält zu viel Weingeist.

Ein durchweg fehlerhafter Vorgang wäre es, wenn man geradezu 1 Gewichtstheil Essigäther mit 10 Gewichtstheilen Wasser mischen und schütteln wollte. Man wäre dabei zwar in der Lage eine bessere als die von der Pharmacopöe geforderte Qualität des Präparates zu erkennen, keineswegs aber, ob das Präparat zulässig oder zurückzuweisen sei; denn man erfährt dabei nicht, wie viel Wasser zur Lösung erforderlich ist.

Probe seiner Güte. Diese Probe des Essigäthers gibt nebst den übrigen physikalischen Eigenschaften den einzigen sicheren Haltpunkt bei Beurtheilung der tadellosen Beschaffenheit des Präparates. Das spec. Gew. gibt für sich allein keinen Massstab für dessen Güte und Reinheit.

Ein Gemisch aus 8 Theilen reinem Essigäther, 1½ Thl. Alcohol und 1⅙ Thl. Wasser hat dasselbe spec. Gewicht, wie der reine Essigäther, und im Handel kommt in der That ein Essigäther vor, der das richtige spec. Gewicht hat, aber sich schon in 2½ Theilen Wasser wieder auflöst! —

Essigäther der Pharmacopöe von 1834.

Der nach der Pharmacopöe vom J. 1834 bereitete Essigäther ist ein Gemisch von Weingeist, Wasser und Essigäther, mehr dem Liquor anodynus vegetabilis Westendorfii als dem reinen Essigäther ähnlich. Sein spec. Gew. war auf 0·905 normirt! Nur durch einen grossen Wassergehalt konnte dieses hohe spec. Gewicht erreicht werden, denn die Vorschrift, nach welcher die Darstellung des Präparates geschehen sollte, ist in allen Details so verfehlt, dass es unmöglich ist, nach derselben reinen Essigäther zu erhalten.

Zersetzbarkeit.

Bezüglich des chemischen Verhaltens ist noch anzuführen, dass der Essigäther nach längerem Stehen in feuchter Luft, so wie bei Gegenwart von Wasser leicht sauer wird, dagegen im völlig entwässerten Zustande sich lange Zeit unverändert aufbewahren lässt. Durch die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden wird er leichter, als die meisten übrigen Aetherarten in Essigsäure und Alcohol zerlegt. Bei wiederholter Rectification für sich, so wie bei der Destillation mit Vitriolöl zerfällt er in Aether und Essigsäure. Als Lösungsmittel verhält er sich im Allgemeinen dem gewöhnlichen Aether ähnlich.

Verwendung.

Der Essigäther wird gegenwärtig weniger als Arzneikörper, denn als Parfüm benützt. Man verbraucht ihn in grosser Menge bei der Darstellung von künstlichem Rum, Cognac, zur Verfeinerung der schlechteren Weinsorten, der aromatischen Essige u. dgl.

Prüfung auf seine Reinheit.

Reiner Essigäther soll keinen fremdartigen Beigeruch besitzen, farblos wasserhell sein, das geforderte spec. Gewicht haben, mindestens 10 Theile Wasser zur Lösung bedürfen, angezündet mit blaugelber Flamme unter Ausstossung von essigsauren Dämpfen verbrennen, nicht sauer reagiren. Seine gewöhnlichen Beimengungen sind: Wasser, Weingeist, reiner Aether, Essigsäure, zuweilen Weinöl, schweflige Säure, selbst Schwefelsäure; bei sehr liederlichem Verfahren Blei. Das Wasser verräth sich beim Schütteln des Aethers mit trockenem kohlensauren Kali, welches das Wasser aufnimmt, und dann eine ölige, schwere Schichte unter dem Essigäther bildet; in wasserfreiem Essigäther bleibt das kohlensaure Kali trocken. Der Weingeist wird an der Volumsverminderung erkannt, wenn man

eine Probe Essigäther mit ihrer gleichen Volummenge Kochsalzlösung schüttelt, solcher Essigäther ist auch im Wasser leichter löslich. Die Beimengung von reinem Aether (Schwefeläther) erkennt man an dem charakteristischen Geruch, der besonders beim gelinden Erwärmen deutlicher hervortritt; das Gleiche gilt für eine Beimengung von schwefliger Säure. Das Weinöl bleibt beim gelinden Verdunsten des mit etwas Wasser vermischten Essigäthers in Form öliger Tropfen auf dem Wasser zurück. Die Schwefelsäure würde beim Schütteln einer Probe mit Wasser in letzteres übergehen und in demselben, nachdem man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt hat (um die etwa vorhandene Aetherschwefelsäure zu zerlegen) mit Chlorbaryum versetzt, einen weissen Niederschlag erzeugen. Die freie Essigsäure findet sich gleichfalls in dem Wasser, womit der Aether geschüttelt wurde und erzeugt nach Zusatz von Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. Metalle und insbesondere Bleioxyd bringen in einer Probe beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser eine schwarzbraune Färbung oder Fällung hervor.

Beschaffenheit der verschiedenen officinellen Essigäther.

Der Essigäther wird nach den übrigen Pharmacopöen meist aus Bleizucker dargestellt; nach dem französischen Codex sollen 30 Thle. Alcohol von 85%, 20 Thle. Essigsäure von 10° B. mit $6\frac{1}{4}$ Thl. Schwefelsäure von 66° B. gemischt und 40 Thle. abgezogen werden. Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali geschüttelt und 30 Thle. abgezogen; er ist sehr alcoholhältig. Fast allgemein ist das spec. Gewicht auf 0·89 normirt; die sächsische Pharmacopöe fordert das spec. Gew. 0·895, die bairische Pharmacopöe bestimmt das spec. Gew. auf 0·85, die hannoverische, hessische und russische auf 0·88.

Chemische Constitution.

Nach der in Deutschland vorherrschenden Ansicht ist der Essigäther seiner chemischen Constitution nach ein Salz, bestehend aus Essigsäure $C_4H_3O_3$ und Aethyloxyd C_4H_5O, demnach ist seine Formel $C_4H_5O + C_4H_3O_3$. Da aber die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren das gewöhnliche Verhalten salzartiger Verbindungen nicht zeigen, die Säure sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht unmittelbar entdecken, das Aethyloxyd aus der Verbindung sich durch stärkere Basen nicht als solches, sondern nur als Alcohol (Aethyloxydhydrat) abscheiden lässt, der Aether mit nur wenigen Säuren ohne Dazwischenkunft eines anderen Körpers sich directe verbindet, und auch nicht durch einfache oder doppelte Substitution die verschiedenen Aetherarten dargestellt werden können, da endlich die sogenannten einfachen Aetherarten (die Verbindungen von Chlor, Brom,

Luft eine langsame Verbrennung. Für sich mit der Luft in Berührung, wird besonders der wasserhältige Aether nach und nach sauer, indem sich nebst anderen Zersetzungsproducten auch Essigsäure bildet.

Der Aether löst sich beim Schütteln mit Wasser etwas auf, und zwar erfordert 1 Theil Aether 9 Theile Wasser zur Lösung. Diese wässerige Lösung entlässt schon bei 40° den Aether. Dagegen löst aber auch der Aether das Wasser auf, und zwar $\frac{1}{36}$ seines Gewichtes. Lösungsverhältniss im Wasser.

Mit Weingeist mischt sich der Aether in allen Verhältnissen, daher nimmt auch ein weingeisthältiges Wasser grössere Mengen Aether, als das reine Wasser auf. Eine Mischung von 1 Thl. Aether mit 4 Thl. Weingeist scheidet nach dem Zusatz von Wasser keinen Aether mehr ab, sättiget man das Wasser mit essigsaurem Kali, so scheidet es den Aether vollständiger aus seiner Verbindung mit Weingeist, als diess reines Wasser vermag. Nach Dalton zeigen Gemische aus Alcohol und Aether (die mit Aether vom spec. Gew. 0·720 und mit einem Alcohol von 0·830 bereitet wurden) bei 20° folgende spec. Gewichte: im Weingeist.

0·730	0·744	0·756	0·768	0·780	0·792	0·804	0·816	0·828.
90	80	70	60	50	40	30	20	10.

Aetherprocente.

Der Aether ist ein Lösungsmittel für sehr viele unorganische sowohl als organische Stoffe. Der Schwefel erfordert 75, der Phosphor 37 Gwthl. Aether zur Lösung, die erstere Lösung trübt sich nach Zusatz von Wasser nicht. Die Lösungen werden an der Luft sauer. Die Phosphorlösung scheidet nach Zusatz von Wasser sowohl als von Weingeist Phosphor aus. Unter den salzartigen Verbindungen sind es insbesondere die Chlorverbindungen vom Eisen, Gold, Platin, Quecksilber, Kupfer, Zinn, welche vom Aether gelöst werden. Er mischt sich mit allen Mineralsäuren, er absorbirt Gase, insbesondere Ammoniak, Stickoxyd, Cyan, schweflige Säure u. s. w. Auflösungsvermögen des Aethers.

Von den organischen Substanzen nimmt der Aether vorzugsweise die an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheren, und an Sauerstoff ärmeren Verbindungen auf, daher die fetten und ätherischen Oele, viele Harze, die Fette, die Alcohole, die Sauerstoff ärmeren Säuren, viele ihrer Salze, die meisten Pflanzenbasen und die Substitutionsammoniake, viele Farb- und Gerbstoffe. Die elementaren Bestandtheile des thierischen Organismus sind alle, das Fett ausgenommen, in Aether unlöslich, dagegen

lösen sich einige Se- und Excretionsstoffe, insbesondere die wesentlichen Bestandtheile der Galle, der Harnstoff u. s. w. im Aether auf.

Verbindungen des Aethers.

Wiewohl der Aether im isolirten Zustande und unter gewöhnlichen Verhältnissen keine bestimmt ausgesprochenen basischen Eigenschaften zeigt, so ist er doch im Stande unter begünstigenden Umständen, insbesondere in höherer Temperatur, sich direct mit den Säuren zu vereinigen, und je nach der Menge der Säure, die er aufnimmt, 2 Reihen von Verbindungen zu liefern. Die erste Reihe stellt die indifferenten Verbindungen dar, welche auf 1 Aeq. Aether 1 Aeq. Säure enthalten, und mit den Namen zusammengesetzte Aetherarten im Allgemeinen bezeichnet werden. Die zweite Reihe der Verbindungen des Aethers mit den Säuren führt den generischen Namen Aethersäuren. Diese enthalten auf 1 Aeq. Aether 2 Aeq. Säure und besitzen die Fähigkeit, mit basischen Oxyden sich zu vereinigen. Nach der gewöhnlichen Salztheorie entspräche die erste Reihe dieser Verbindungen den neutralen, die zweite Reihe derselben aber den sauren Salzen. Betrachtet man aber erstere als Körper, die eine den Amiden analoge Entstehungsweise haben, so muss die zweite Reihe der Verbindungen den Amidsäuren verglichen werden. Die Amidsäuren zerfallen in ihren wässerigen Lösungen unter dem Einflusse der Siedhitze oder von stärkern Säuren oder Basen nicht geradezu in ihre Bestandtheile, sondern sie verwandeln sich unter Aufnahme von Wasser in die entsprechende Säure und in Ammoniak. Die Aethersäuren aber werden in der Siedhitze entweder geradezu in ihre Bestandtheile zerlegt oder sie scheiden die Säure unverändert, den Aether aber als Alcohol ab. Nur die letztere Zersetzungsweise ist den Amidsäuren analog, erstere nicht. Ein völlig übereinstimmendes Verhalten zwischen diesen beiden Gruppen der organischen Verbindungen findet nicht statt, zum Beweise, dass auch diese theoretische Ansicht über die Constitution der Aetherarten nicht in allen Punkten stichhältig ist.

Zusammengesetzte Aetherarten.

Aethersäuren.

Einfache Aetherarten.

Eine dritte Reihe von Aetherverbindungen entsteht bei der Wechselwirkung der Wasserstoffsäuren mit dem Aether, wobei unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser, das sich aus dem Sauerstoff des Aethers und dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure gebildet hat, das Aetherradical den electronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsäure aufnimmt, so entsteht das Chlor-Brom-Jod-Aethyl; man hat diese Verbindungen einfache Aetherarten genannt.

Der Wege, die angeführten Aetherarten darzustellen, gibt es mehrere. Durch die directe Vereinigung der Säure mit dem Aether lassen sich nur wenige erhalten. Berthelot (Compt. rend. XXXVII. 855) hat aber durch mehrstündiges Erhitzen (bis 360°) der Säuren mit dem Aether in starken zugeschmolzenen Glasröhren den Benzoesäure-, den Buttersäure- und den Palmitinsäureäther dargestellt, und Wetherill hat beim Einleiten der Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in Aether, welcher mit einer Frostmischung umgeben war, das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd dargestellt. Ergiebiger und vortheilhafter lassen sich die Aetherarten erhalten, wenn man den Aether (Aethyloxyd) im status nascens mit den Säuren zusammenbringt, zu diesem Ende unterwirft man ein Gemisch aus Weingeist, Schwefelsäure und aus einem Salz jener Säure, deren Aether darzustellen ist, der Destillation; auf diesem Wege gewinnt man die flüchtigen Aetherarten. Die nicht flüchtigen erhält man, wenn statt der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffgas in die Mischung des Weingeistes mit dem Salze geleitet, und dann die wässerige Salzsäure durch Destillation vom gebildeten zusammengesetzten Aether getrennt wird. Wo diese Methode nicht zum Ziele führt, lässt man ätherschwefelsaures Kali auf ein Salz einwirken, welches die Säure des darzustellenden Aethers enthält, indem der Aether sich mit der Säure des angewandten Salzes vereinigt, tritt von den 2 Aequivalenten Schwefelsäure, die in der Aetherschwefelsäure enthalten sind, das eine mit der Base des Salzes in Verbindung. Berthelot hat gefunden, dass beim Erhitzen von Säuren mit Alcohol in zugeschmolzenen Glasröhren keine so hohe Temperatur zur Aetherbildung erfordert wird, wie bei der gleichen Behandlung des Aethers mit den Säuren. So bildete sich Benzoesäureäther, Buttersäure- und Essigsäureäther beim zehnstündigen Erhitzen auf 100°. Indess gehen hierbei diese Verbindungen nie in der ganzen Masse vor sich, immer bleibt von beiden Bestandtheilen ein Rest unverbunden. Bei Gegenwart von überschüssiger Säure bilden sich reichlichere Mengen, als wenn gerade die stöchiometrischen Verhältnisse eingehalten werden. Die fetten Säuren, welche Oelconsistenz haben, so die Buttersäure, die Valeriansäure u. dgl., ätherificiren indess schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihren weingeistigen Lösungen, so dass in einer Flasche, die Weingeist und Buttersäure enthält, nach längerem Stehen erhebliche Mengen Buttersäureäther gebildet werden. Darstellungsmethoden

Ein ganz eigenthümliches, von allen übrigen Aethylverbindungen

ganz abweichendes Verhalten zeigt das Cyanaethyl, welches bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium erhalten wird, ungeachtet seines betäubenden Geruches keinen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit übt und ganz nach Art der Nitrile (Verbindungen, die aus den Ammoniaksalzen organischer Säuren durch Elimination von 4 Aeq. Wasser entstehen) beim Kochen mit alkalischen Lösungen zersetzt wird. Es zerfällt nämlich hierbei nicht in Alcohol und Cyan, das sich mit dem Alkali verbindet, sondern es bildet sich Ammoniak und Propionsäure $C_6H_5O_3$, die sich mit dem Alkali vereiniget.

Zersetzungsproducte des Aethers

Von den verschiedenen Zersetzungen, welche der Aether unter dem Einflusse chemischer Agentien erleidet, mögen folgende als die praktisch wichtigeren erwähnt werden.

durch Sauerstoff,

Durch den Sauerstoff der Luft wird der Aether nach und nach oxydirt in Essigsäure verwandelt, diese Umwandlung geht bei höherer Temperatur schneller vor sich, so dass sich schon beim Kochen des Aethers in Berührung mit der Luft Essigsäure bildet. Dieses Verhalten ist der Grund, weshalb der Aether gewöhnlich so schwierig von Essigäther ganz frei zu erhalten ist. Enthält der Aether basische Oxyde, so wird rasch Essigsäure gebildet.

Sauerstoffreiche Säuren, Salpetersäure, Chlorsäure u. s. w. oxydiren den Aether, erstere besonders heftig beim Erwärmen, die Chlorsäure dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur.

durch Schwefelsäure.

Die concentrirte Schwefelsäure löst den Aether bis zu ihrem gleichen Volumen und darüber auf, ohne dass bei starker Abkühlung eine erhebliche Zersetzung desselben stattfände, beim Erwärmen aber entwickelt sich aus der Mischung ölbildendes Gas, Weinöl und Essigsäure, die abdestilliren, zuletzt tritt unter Schwärzung der Masse ätherschwefelsaures Aetherol und schweflige Säure auf; im Rückstande findet man nebst der kohligen schwefelsäurehältigen Masse, welche man Thiomelansäure genannt hat, zwei gepaarte Schwefelsäuren, die Aethion- und Isäthionsäure, welche sich als Verbindungen vom Weingeist mit wasserfreier Schwefelsäure betrachten lassen. Die Aethionsäure enthält die Elemente von ölbildendem Gas mit 2 Aeq. wasserfreier und wasserhältiger Schwefelsäure, die Isäthionsäure aber die Elemente des ölbildenden Gases mit 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat.

Umwandlungsproducte durch die Haloide.

Mannigfaltig sind die Umwandlungsproducte des Aethers, welche bei Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auftreten, da einige derselben auch in arzneilicher Beziehung Interesse haben, so werden die

wichtigeren Verbindungen am Schlusse dieses Artikels des Näheren besprochen.

Die Prüfung des Aethers auf seine Reinheit wird in folgender Weise ausgeführt. Man prüft zunächst unter genauer Rücksicht auf die Temperatur das spec. Gewicht desselben, und zwar am sichersten in einem conisch zulaufenden, am Halse mit einer Marke versehenen, mit einem eingeschliffenen Glaspfropfen zu schliessenden Fläschchen, in welches man nach sorgfältigem Austrocknen zuerst den Aether bis zur Marke füllt und dann wiegt, hierauf das Fläschchen entleert, durch Einhalten in warmes Wasser die letzten an den Glaswänden haftenden Reste verdunstet, mit destillirtem Wasser von derselben Temperatur wiederholt ausspült, dann damit bis zur Marke füllt und wiegt. Hatte man schon durch eine vorläufige Wägung das Gewicht des Fläschchens ermittelt, so erfährt man die absoluten Gewichte der gleichen Volummengen von Aether und Wasser, und dividirt man das absolute Gewicht des Aethers durch das des Wassers, so gibt der Quotient das spec. Gewicht des Aethers an. Alle leicht verdunstbaren Flüssigkeiten lassen auf diese Weise eine sicherere Bestimmung des spec. Gewichtes zu, als mittelst Araeometer. Indess reicht für die gewöhnlichen Bedürfnisse die Bestimmung des spec. Gewichtes mittelst eines gut aequilibrirten Araeometers gleichfalls aus. Prüfung des Aethers auf seine Reinheit

Der reine Aether reagirt vollkommen neutral, taucht man einen mit Wasser angefeuchteten Streifen blaues Lakmuspapier in Aether, so soll dasselbe, selbst wenn der Aether bereits abgedunstet ist, keine rothe Färbung zeigen. Die saure Reaction kann von Essigsäure, aber auch von schwefliger Säure oder Schwefelsäure verursacht sein. Schüttelt man die Aetherprobe mit Wasser, so darf dieses mit Barytlösung weder sogleich (Schwefelsäure), noch nach Zusatz von Ammoniak (schweflige Säure) einen Niederschlag erzeugen, und auf Zusatz von Eisenchloridlösung keine rothe Färbung (Essigsäure) annehmen.

Das Weinöl entdeckt man im Aether beim Verdunsten einer Probe entweder in der Hand oder auf einem Uhrglase an dem eigenthümlichen Geruch.

Das Wasser, welches im Aether enthalten sein könnte, entdeckt man beim Schütteln einer Probe mit kohlensaurem Kali, das zerfliesst, wenn Wasser zugegen ist.

Weingeisthältiger Aether löst sich im Wasser um so leichter auf, je mehr er Weingeist enthält; 1 Theil Aether erfordert nach den

gewöhnlichen Angaben 10 Theile Wasser zur Lösung, und ein Aethergemisch, in welchem 4 Theile Weingeist und 1 Theil Aether enthalten sind, wird durch Wasser gar nicht mehr in 2 Schichten geschieden. Schüttelt man gleiche Volumina Aether und Wasser gut durch, was am besten in einer graduirten engen Glasröhre geschieht, so soll die Volumsverminderung nicht mehr als etwas über $^1/_{10}$ betragen. Eine milchige Trübung, die bei dieser Vermischung auftritt, deutet auf eine stärkere Verunreinigung mit Weinöl.

Kriterien. Die Kriterien eines tadellosen pharmaceutischen Aethers lassen sich im Allgemeinsten in Folgendem zusammenfassen: Der tadellose Aether soll bei dem vorgeschriebenen spec. Gew. weder eine saure Reaction auf Lakmuspapier zeigen, noch nach dem Verdunsten einen eigenthümlichen Geruch auf der Fläche, wo die Verdunstung erfolgte, zurücklassen. — Bei einem grösseren Gehalte an Wasser oder Weingeist kann das spec. Gew. nicht 0·730, es müsste höher sein.

Spec. Gew. des officinellen Aethers. Nach den Vorschriften der meisten Pharmacopöen ist das spec. Gewicht des Aethers mit dem der neuen österr. Pharmacopöe übereinstimmend auf 0·730° bestimmt. Nach der preussischen, sächsischen und badischen Pharmacopöe ist das spec. Gew. auf 0·725 normirt; nach der schwedischen auf 0·723, nach der russischen auf 0·715, die französische auf 0·711 (bei 24° C.), die londoner, edinburger, dubliner, amerikanische hat das spec. Gew. auf 0·750—0·755, die bairische auf 0·750—0·760 festgesetzt. Der Aether der österreichischen Pharmacopöe vom J. 1834 hatte das spec. Gew. 0·745.

Chemische Constitution. Der Aether enthält als constituirende Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar in der Weise gruppirt, dass der Kohlenstoff und Wasserstoff ein isolirt darstellbares organisches Radical, das Aethyl C_4H_5, bilden, mit dem sich der Sauerstoff vereiniget. Der Aether ist demnach Aethyloxyd C_4H_5O und vom Weingeist dadurch unterschieden, dass dieser das Hydrat des Aethyloxyds ($C_4H_5O + HO$) ist. Die Umwandlung des Alcohols im Aether besteht sonach einfach darin, dass demselben das Hydratwasser entzogen wird. Eine Umsetzung der Atome findet dabei nicht statt.

Wirkungen auf den menschlich. Organismus. Die Wirkungen des Aethers auf den menschlichen Organismus sind bekannt, nicht aber auf eine befriedigende Weise erklärt. Sie bestehen in functionellen Störungen, keineswegs in materiellen Veränderungen, es müsste nur die Application des Aethers so lange fortgesetzt worden sein, dass in Folge des länger anhaltenden Reizes eine Entzündung der betroffenen Organe zu Stande kommen

konnte; übrigens erzählt man sich von dem Chemiker Rouelle, dass er täglich bis zu einem Litre Aether genossen habe! —

Unter den höchst zahlreichen Verbindungen und Umwandlungsproducten, welche vom Aethyloxyd bekannt sind, nehmen auch in ärztlicher Beziehung zunächst die mit Chlor, Brom und Jod das grösste Interesse für sich in Anspruch. Verbindungen des Aethyls

Das Chloräthyl C_4H_5Cl, gewöhnlich leichter Salzäther, Salzsäureäther genannt, ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem süsslichen, etwas knoblauchartigen Geschmack, durchdringend ätherischem knoblauchartigen Geruch, die schon bei 12° siedet, neutral reagirt, bei 0° das spec. Gewicht 0·9213 zeigt und in 50 Thln. Wasser sich auflöst. Ein Volum Wasser absorbirt bei 18° ein Volum von diesem Aether in Gasform, auch Schwefelsäure absorbirt ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Das Aethylchlorürgas bewirkt aber in der Hitze sogleich eine Zersetzung, bei der schweflige Säure und ölbildendes Gas auftreten. Die Darstellung dieser Verbindung ist zwar sehr einfach, aber die Ausbeute auch sehr gering, im besten Falle erhält man die Hälfte des Gewichts vom angewandten Weingeist an Chloräthyl, während nahezu 1½ Gwthle. nach der stöchiometrischen Berechnung erhalten werden sollten. Sättiget man höchst rectificirten gut abgekühlten Weingeist mit salzsaurem Gase, so erhöht sich das Gewicht um 58 Procent, das Volum um mehr als ein Drittheil, und beim nachfolgenden sehr gelinden Erwärmen erhält man aus 100 Thln. Weingeist 20 Thle. Chloräthyl. Nach Wöhler's Versuchen erhält man bei der Destillation von einem Gemische aus gleichen Theilen Alcohol und rauchender Salzsäure ungefähr 12 Procent vom Gewichte des Alcohols an Chloräthyl. Das Sieden erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur (bei Anwendung von salzsaurem Gase schon bei 7°), es muss daher die Mischung oder Sättigung des Alcohols mit Salzsäure in demselben Apparate vorgenommen werden, in welchem man die Destillation ausführt, wenn man nicht noch grösseren Verlust erleiden will. Als Apparat benützt man einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist, durch die eine Oeffnung des Korkes geht eine gerade Röhre, die in den Weingeist eintaucht; sie dient zuerst zum Einleiten des salzsauren Gases, dann während der Destillation als Sicherheitsröhre. Durch die zweite Oeffnung des Korkes geht der kürzere Schenkel einer zweimal gebogenen Verbindungsröhre, welche mit einem zweiten Kolben in Verbindung steht und bis an den Boden desselben reicht. In diesem Kolben befindet sich laues Chloräthyl. Eigenschaften Darstellung.

Wasser (von 20°), damit die Salzsäure und der Alcohol zurückgehalten werden. Von dem Pfropf dieses Kolbens geht ein weiteres Verbindungsrohr in eine mehr hohe als weite Flasche, die mit Eis gut abgekühlt wird, und den leichten Salzäther aufzunehmen bestimmt ist. Auch in die Waschflasche fügt man ein Sicherheitsrohr ein. Die Zusammenstellung des Apparates könnte mit den entsprechenden Modificationen die pag. 92 Fig. 10 dargestellte sein.

Anstatt dieser Methode kann man auch eine aus 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil höchst rectificirtem Weingeist bereitete Mischung, die man einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliess, damit der Weingeist vollständig von der Schwefelsäure gebunden werde, verwenden, welche mit fein gepulvertem Kochsalz, dessen Menge so viel wie die der Schwefelsäure betragen kann, auf ähnliche Weise einer Destillation unterworfen wird.

Substitutionsproducte. Lässt man auf Chloräthyl Chlorgas wirken, so finden nach und nach eigenthümliche Umwandlungen statt, die darin bestehen, dass nach und nach der Wasserstoff des Chloräthyls Aequivalent für Aequivalent durch Chlor ausgeschieden und ersetzt wird, so dass man als Endproduct aller dieser Zersetzungen eine Verbindung erhält, welche nur mehr aus Chlor und Kohlenstoff besteht, und das Kohlensesquichlorid C_2Cl_3 ist. Unterbricht man vor diesem Momente die Einwirkung des Chlorgases, so erhält man stets ein Gemisch von mehreren Substitutionsproducten, die sich nur sehr schwer von einander durch fractionirte Destillation trennen lassen. Je nach der Menge des Chlors, der Dauer der Einwirkung und der Intensität des Lichtes, unter welchem die Einwirkung vor sich ging, erhält man chlorärmere oder chlorreichere Producte, welche nach ihren empirischen Formeln als

C_4H_5Cl Chloräthyl,
$C_4H_4Cl_2$ einfach gechlortes Chloräthyl,
$C_4H_3Cl_3$ zweifach — —
$C_4H_2Cl_4$ dreifach — —
C_4HCl_5 vierfach — —
C_4Cl_6 fünffach — —

betrachtet werden können. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass in diesen Substitutionsproducten die Gruppirung der Atome dieselbe wie im Chloräthyl sei, so hat man auch nach der Vorstellung, wie die Elemente in diesen Substitutionsproducten geordnet seien, verschiedene Benennungen für dieselben eingeführt. Nach Kolbe ist das einfach gechlorte Chloräthyl, salzsaures Acetylchlorür, das Radical

Aethyl ist demnach zu dem abgeleiteten Radical Acetyl (welches als ein gepaartes Radical aus Methyl C_2H_3 mit C_2 besteht, also $(C_2H_3)C_2$ ist) verwandelt worden; das zweite Substitutionsproduct, das zweifach gechlorte Chloräthyl, betrachtet Kolbe als Acetylchlorid $(C_2H_3)C_2Cl_3$, Berzelius nennt es Paracetylsuperchlorid; das dreifach gechlorte Chloräthyl ist nach Kolbe Monochloracetylchlorid $(C_2H_2Cl)C_2Cl_3$, nach Berzelius Paraformylsuperchlorür; das vierfach gechlorte Chloräthyl ist nach Kolbe Bichloracetylchlorid $(C_2HCl_2)C_2Cl_3$, d. h. Acetylchlorid, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff des Radicals Acetyl durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind. Berzelius hält diesen Körper für ein Gemenge. Das letzte Substitutionsproduct endlich ist das Kohlensesquichlorid.

Isomere Verbindungen aus dem ölbildenden Gase.

Mit diesen Substitutionsproducten des Chloräthyls isomer (aber nicht identisch!) sind die Chlorverbindungen, welche bei der Einwirkung des Chlors auf das ölbildende Gas erhalten werden, und gleichfalls je nach der Intensität des Lichtes während der Einwirkung und der Menge des Chlors verschieden ausfallen. Als erstes Product dieser Einwirkung resultirt das sogenannte Oel der holländischen Chemiker, auch die holländische Flüssigkeit, Elaylchlorür, Chloräther, Acetylchlorürchlorwasserstoff, von Kolbe Vinylchlorür-Chlorwasserstoff genannt. Derselbe besteht aus $C_4H_4Cl_2 = C_4H_3Cl + HCl$. Bei weiterer Einwirkung von Chlor werden nach und nach alle Wasserstoffäquivalente des ölbildenden Gases (Vinylwasserstoffs) durch Chlor ersetzt, die entstandenen Substitutionsproducte vereinigen sich aber sogleich mit der auf Kosten des Wasserstoffs gebildeten Salzsäure, welche aber durch weingeistige Kalilösung wieder abgeschieden und so das reine Substitutionsproduct isolirt werden kann. Als letztes dieser Substitutionsproducte tritt ebenfalls Kohlensesquichlorid auf.

Betrachtet man das ölbildende Gas als aus dem Radicale Vinyl C_4H_3 in Verbindung mit Wasserstoff bestehend, so leiten sich für die chlorhältigen Verbindungen dieses Gases folgende Benennungen ab.

(C_4H_3) H Vinylwasserstoff, Elayl Berz.

(C_4H_3) Cl + H Cl Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Elaylchlorür Berz.).

(C_4H_3) Cl Vinylchlorür, Acetylchlorür.

(C_4H_2Cl) Cl + H Cl Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff (Acetylsuperchlorid Berz.).

(C_4H_2Cl) Cl Chlorvinylchlorür (Formylchlorid Berz.).

$(C_4H\,Cl_2)\,Cl + H\,Cl$ Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff (Formylsuperchlorür Berz.).

$(C_4H\,Cl_2)\,Cl$ Bichlorvinylchlorür (eine sehr unbeständige Verbindung).

$(C_4Cl_3)\,Cl + H\,Cl$ Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

$(C_4Cl_3)\,Cl$ Trichloracetylchlorür (Kohlenchlorid).

Die Isomerie einiger dieser Chlorverbindungen mit jenen des Chloräthyls ergibt sich aus folgender Zusammenstellung ihrer empirischen Formeln, bei welcher aber zugleich die abweichenden spec. Gew. und Siedepunkte der isomeren Körper bemerkt sind.

		Spec. Gew.	Siedepunkt.
$C_4H_4Cl_2$	einfach gechlortes Chloräthyl	1·174	+ 64°.
$C_4H_3Cl_3$	zweifach — —	1·372	+ 75°.
$C_4H_2Cl_4$	dreifach — —	1·530	+ 102°.
$C_4H\,Cl_5$	vierfach — —	1·604	+ 146°.
Vinylchlorür-Chlorwasserstoff		1·280	85.
Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff		1·442	115.
Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff		1·576	135.
Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff		1·662	153·8.

Aether anaestheticus. Geschichtliches

Viele dieser Substitutionsproducte zeichnen sich durch ihre anästhesirenden Wirkungen aus, und Aran hatte zwei Flüssigkeiten, die er von Mialhe unter dem Titel Liqueur des Hollandais empfangen hatte, bezüglich ihrer schmerzstillenden Wirkungen bei örtlicher Anwendung geprüft, und dabei mit der einen Flüssigkeit sehr ungenügende, mit der zweiten dagegen die ausgezeichnetsten Erfolge erhalten. Die unwirksamere Flüssigkeit war, so viel sich aus den mangelhaften Angaben Mialhe's, der die beiden Präparate von einem Fabrikanten erhalten hatte, entnehmen lässt, das Elaylchlorür — Oel des ölbildenden Gases. — Die Flüssigkeit dagegen, bei welcher Aran so treffliche Erfolge hatte, musste ein höheres Substitutionsproduct oder wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer sein, denn es hatte ein höheres spec. Gewicht, einen höheren Siedepunkt und war nicht entzündlich, wie dies beim Oele des ölbildenden Gases der Fall ist. Da man bei Herbeischaffung der nöthigen Mengen dieses Körpers bald auf Schwierigkeiten stiess, so fand sich Mialhe veranlasst, ein Substitutionsproduct des Chloräthyls darzustellen, und das dargestellte entsprach den Erwartungen Aran's in noch höherem Grade. Auch

dieses Substitutionsproduct hatte Mialhe keiner genaueren chemischen Untersuchung unterzogen, er gibt von demselben nur an, dass es eine neutrale, in Wasser unlösliche, in Alcohol, Aether und Oelen lösliche Flüssigkeit sei, die ein variirendes spec. Gew. und einen zwischen 110—130° schwankenden Siedepunkt habe. Unter dem Namen Aether muriaticus trichloratus, Ether chlorhydrique chloré, Chloräther, holländische Flüssigkeit errang es sich seine Berühmtheit.

Auf diese Angaben Mialhe's hin schloss Wiggers, dass dieses für den Arzeneischatz so wichtige Präparat der Hauptsache nach aus den zwei Substitutionsproducten des Chloräthyls bestehen müsse, von welchen das eine bei 102°, das andere bei 146° siedet, als unwesentliche Beimengungen könnten noch die niedereren, also leichter flüchtigen Substitutionsproducte, aber auch das letzte — das Kohlensesquichlorid — in dem Präparate enthalten sein. Um diesem Gemische von Körpern keine Benennung beizulegen, welche eine bestimmte chemische Verbindung ausdrückt, gab er demselben den Namen Aether anaestheticus. Dabei macht er aber aufmerksam, dass wahrscheinlich das Bichloracetylchlorid die wahre Panacee sein dürfte. Das Präparat wurde bereits vielfach von Aerzten in Anwendung gezogen, so dass es bereits gegenwärtig unter der Bezeichnung Aether anaestheticus Wiggeri häufig auf Recepten erscheint.

Unterschiebung von Chloroform.

Bot schon die nachlässige Untersuchung des ersten Chemikers Mialhe für die empirische Erprobung dieses neuen Arzeneimittels sehr wenige Anhaltspunkte, so trat einer gründlichen und vielseitigen Prüfung seiner Wirkungen der weitere Umstand höchst ungünstig entgegen, dass man bei dem Drange der ersten Nachfrage seitens der Aerzte in Ermanglung des echten Präparates, über dessen Gewinnung höchst unzuverlässige Schilderungen gegeben wurden, das Chloroform substituirte, das sich in seinen sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften kaum vom Aether anaestheticus unterscheiden lässt,

Unterscheidungsmittel.

ein davon wenig abweichendes spec. Gew. besitzt, und dessen verschiedener Siedepunkt nicht so leicht als Kriterium benützt wird, ungeachtet derselbe ein viel niederer (61°) ist, so dass gerade daran am leichtesten eine solche Unterschiebung erkannt werden könnte. Die vielseitig ausgesprochene Behauptung, dass wenn überhaupt locale Anaesthesirungen möglich sind, das Chloroform gewiss dieselben Wirkungen erzeugen müsse, widerspricht geradezu Aran's Erfahrungen, wornach die örtlich anaesthesirende Wirkung um so grösser ist, je höher der Siedepunkt einer hierzu brauchbaren Flüssigkeit liegt, demnach wäre

theoretisch zu erwarten, dass die correspondirenden Substitutionsproducte des ölbildenden Gases sich wirksamer als die Producte der Chloräthylreihe erweisen müssten.

Darstellung nach Wiggers. Wiggers hat (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 82, pag. 217) zur ergiebigen Darstellung des Aether anaestheticus die entsprechendste Vorschrift gegeben, und Apotheker Jassoy darnach denselben bereitet. Die Operation ist mit wenig Schwierigkeit verbunden, wenn man für eine zweckmässige Mischung jener Materialien sorgt, die einerseits zur Entwicklung des Chlors, anderseits des Chloräthyls dienen, und wenn das Chlor in entsprechender Menge mit dem Chloräthyl in Berührung gebracht wird.

Mischung für das Chloräthyl. Als Mischung für das Chloräthyl empfiehlt Wiggers 10 Theile höchst rectificirten Weingeist (90 %) mit 20 Theilen englischer Schwefelsäure so zu mischen, dass sie sich nicht stark erhitzen, und dann das Gemisch 5 — 8 Tage in einer Flasche aufzubewahren, darauf mit 12 Theilen fein zerriebenem Kochsalz zu mengen, endlich nach 24stündiger Ruhe bei sehr gelindem Feuer die Destillation zu beginnen. Durch die mehrtägige Einwirkung der Schwefelsäure auf den Weingeist wird dieser von jener vollständig gebunden, so dass bei der nachfolgenden Destillation nur sehr wenig Alcohol verflüchtiget wird, besonders da während der 24stündigen Einwirkung des Schwefelsäuregemisches auf das Kochsalz jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur schon die Bildung des Aethylchlorürs beginnt. Um den Alcohol, dessen Verflüchtigung sich nicht ganz verhindern lässt, ausserhalb der Einwirkung des Chlors zu bringen, lässt man das Aethylchlorür durch eine Waschflasche streichen, welche eine mehrere Zoll hohe Wassersäule enthält, und bis 20° warm gehalten wird.

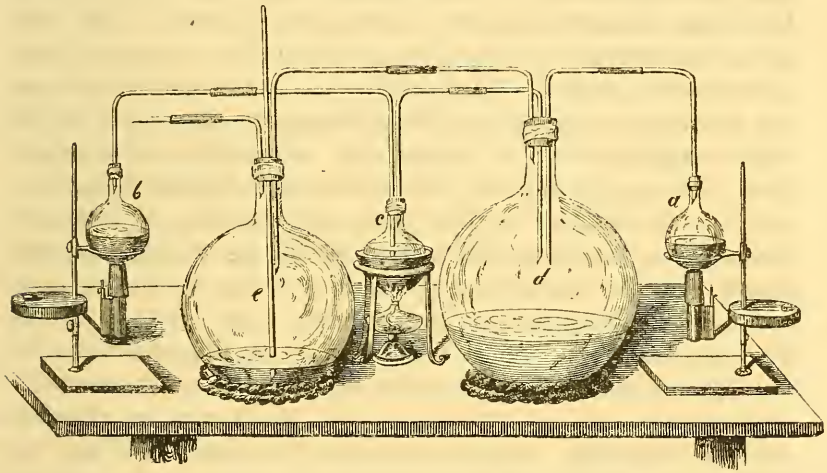
für das Chlorgas. Die Mischung für das Chlorgas bereitet Wiggers aus 18 Theilen Kochsalz, 15 Theilen sehr guten fein gepulverten Braunstein, die man innig gemengt mit 45 Theilen englischer Schwefelsäure, welche mit 21 Theilen Wasser verdünnt wurde, übergiesst. Die Entwicklung des Chlorgases beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, sie lässt sich durch wenige glühende Kohlen leicht im regelmässigen Gange erhalten. Bei diesen Mischungsverhältnissen entweicht nur wenig salzsaures Gas, dessen Gegenwart übrigens die Operation nicht beeinträchtigt. Ein grösserer Wasserzusatz erfordert eine etwas höhere Temperatur, um die Chlorentwicklung im Gang zu erhalten, und ist daher nicht so zweckmässig.

Diese beiden Mischungen in denselben entsprechenden Gewichts-

mengen angewandt reichen bei richtiger Behandlung bis zu Ende aus, so dass man nicht nöthig hat, die eine oder die andere Mischung während der Operation zu erneuern.

Der Apparat, in welchem man die beiden Gase auf einander wirken lässt, besteht in seiner einfachsten Form aus zwei Kolben *a* und *b*, von denen der eine die Mischung für das Chlorgas, der andere die Mischung für das Chloräthyl aufzunehmen bestimmt ist. Der Kolben, aus welchem das Chloräthyl entwickelt wird, kann schon zur Mischung der Schwefelsäure mit dem Weingeiste benützt werden. Apparat.

Fig. 16.



Von den Kolben gehen zweischenklichte Gasentbindungsröhren ab, und zwar steht der Kolben *b*, der die Mischung für das Chloräthyl enthält, mit einem höheren Kolben *c* in Verbindung, der zur Hälfte mit Wasser erfüllt ist, damit die gleichzeitig mit dem Chloräthyl entweichenden Weingeistdämpfe zurückgehalten werden können. Zu diesem Ende wird das Wasser allerdings bis über den Siedepunkt des Chloräthyls, aber noch weit bis unter dem Siedepunkt des Alcohols erwärmt; ein kleines Weingeistlämpchen eignet sich hierzu am besten, eine Temperatur von ungefähr 40^0 reicht hierzu vollkommen aus; um diese leichter zu erhalten, stelle man das Wasserkölbchen auf ein doppeltes Drahtnetz, dessen eines Ende mit dem Weingeistlämpchen erwärmt wird. Von diesem Kölbchen führt ein zweites Gasentbindungsrohr in einen geräumigen Kolben *d*, von etwa 10 Mass Inhalt, oder in dessen Ermang-

lung in eine tubulirte Retorte. Auf dem Boden dieses Gefässes befindet sich Wasser, einerseits, um die mit dem Chlor gleichfalls einströmenden salzsauren Dämpfe zu absorbiren, anderseits, um das gebildete Substitutionsproduct einer weiteren Einwirkung des Chlors zu entziehen. Von dem Kolben, der die Chlormischung enthält, führt gleichfalls ein Gasentbindungsrohr in den geräumigen Kolben *d*, beide Gasentbindungsröhren münden in derselben Höhe, etwa 1 Zoll über dem Wasserspiegel; ihre gegenseitige Entfernung soll nicht mehr als einen halben Zoll betragen. Da etwas Chloräthyl aus dem ersten Kolben unverändert entweicht, indem es sich der Einwirkung des Chlors entzog, so lässt man die aus diesem Kolben abziehenden Gase nicht sogleich in die Luft treten, sondern sie noch in einem zweiten Kolben *e*, der etwas kleiner im Umfange sein kann, aber gleichfalls Wasser enthalten muss, auf einander einwirken. Von dem Pfropfe dieses zweiten Kolbens geht ein rechtwinklicht gebogenes Gasentbindungsrohr ab, welches mit der Luft communiciren oder in ein Kalkmilch enthaltendes Gefäss münden kann, um weniger von den abziehenden Chlordämpfen belästigt zu werden. Jassoy fügt an dieses Rohr einen Glashahn an, und steckt ausserdem in den Pfropf des Kolbens ein bis ins Wasser tauchendes gerades Glasrohr, das als Sicherheitsrohr dient und den in dem Kolben vorhandenen Druck der Gase messen lässt, wenn der Glashahn verschlossen ist. Dieser Hahn bleibt anfangs der Operation offen, bis die Luft aus beiden Kolben entfernt und diese mit den Gasen erfüllt sind, alsdann wird er verschlossen, um den Verlust an Chloräthyl völlig zu vermeiden. Anstatt des theuren Glashahnes kann man sich aber eben so leicht einer etwas längeren Kautschuckröhre bedienen, die an dem Ende des rechtwinklichten Rohres angebunden ist und ein an beiden Enden zugeschmolzenes Glasröhrchen enthält, welches aber die Lichtung der Kautschuckröhre nicht völlig erfüllt. Mit einer angelegten Schleife lässt sich ein luftdichter Verschluss leicht herstellen und durch Lüftung der Schleife ebenso rasch wieder beseitigen, wenn in der Sicherheitsröhre das Aufsteigen der Wassersäule einen zu starken Druck, der von einer zu raschen Entwicklung der Gase verursacht würde, anzeigte.

Dieser Apparat wird in einem Raume aufgestellt, wo entweder der directe Sonnenstrahl die Condensationskolben treffen kann, oder, wo man mittelst eines Spiegels die Sonnenstrahlen auf die Condensirgefässe reflectiren kann. Hat die Einwirkung begonnen, so ist das directe Sonnenlicht nicht mehr unerlässliche Bedingung für den Fort-

gang der Operation, weil dieselbe dann auch im gewöhnlichen Tageslichte fortschreitet, ja es kann sogar das directe Sonnenlicht, wenn man gleichzeitig zu viel Chlorgas in den Kolben geleitet hat, eine Ausscheidung von Kohle und dadurch eine Schwärzung des ganzen Gefässes bewirken. Durch einen vorgeschobenen Schirm lässt sich das directe Sonnenlicht leicht abhalten, und nach Bedarf wieder zuführen, wenn man eine zu langsame Wechselwirkung bemerkt.

Cautelen.

Für das gute Gelingen der Operation ist der geregelte Zutritt des Chlorgases die wichtigste Bedingung, die Condensationsgefässe sollen während der ganzen Operation eine stets gleiche blassgelbe Färbung zeigen, nie eine tiefer ins Grüne ziehende Nüancirung, denn sonst bildet sich Kohlensesquichlorid. Theils um das Chlorgas zu waschen, theils um den gleichmässigen Gang der Gasentwicklung besser beurtheilen zu können, hat schon Regnault das Chlorgas nicht direct in die Condensationsgefässe treten lassen, sondern eine Waschflasche eingeschaltet. Für einen in derlei Operationen minder Geübten ist dieses Hülfsmittel sehr zu empfehlen, aber darum muss man doch stets der Farbe der Gase in den Condensirgefässen seine beständige Aufmerksamkeit widmen, denn gerade daran erkennt man, ob Chlorgas in entsprechender Menge zutritt oder nicht; geht die Operation gut von statten, so ist auch ein stärkerer Gasstrom nöthig, denn farblos soll das Condensirgefäss nie erscheinen, man erhält sonst zu viel von den flüchtigeren chlorärmeren Substitutionsproducten, welche sich Aran unwirksamer erwiesen haben.

Modification des Verfahrens.

Um die Operation vom Sonnenlichte ganz unabhängig zu machen, empfiehlt Wiggers (l. c.) das Aethylchlorürgas geradezu in das Chlorgemisch einzuleiten, damit es daselbst mit dem Chlor im status nascens zusammentreffe. Zu diesem Ende wird die Chlormischung in 2 Kolben, die mittelst Röhren verbunden werden, vertheilt und das Chloräthyl bis an den Boden dieser die Chlormischung enthaltenden Kolben geleitet. Um das während der Operation bei stärkerem Erhitzen zum Theil abdestillirende Reactionsproduct nicht zu verlieren, verbindet man die Kolben mit einem Kühlapparate, der mit zwei Vorlagen, nach der Fig. 9 a. pag. 85 gegebenen Darstellung, verbunden ist; die zweite Vorlage enthält Kalkmilch oder auch Pottaschenlösung, um das in reichlicher Menge entweichende Chlor zu absorbiren. Ist alles Chloräthyl in die Chlormischung abdestillirt, so wird diese stärker erhitzt, um das Substitutionsproduct, das grösstentheils in der Chlormischung zurückblieb, zu gewinnen. Dieses besteht

vorzüglich aus dem einfach gechlorten Chloräthyl, es wird hierauf auf die sogleich anzuführende Art der weiteren Einwirkung des Chlorgases preisgegeben, wozu die Mitwirkung des directen Sonnenlichtes nicht mehr nöthig ist.

Weitere Behandlung mit Chlor. Das in den Condensationsgefässen unter dem Wasser angesammelte Product wird mit Wasser gewaschen, hierauf in ein hohes, schmales, cylindrisches Gefäss gegeben, mit einer 2 — 3 Zoll hohen Schichte Wasser bedeckt, und dann ein langsamer Strom von Chlorgas eingeleitet; da das Gas sehr rasch absorbirt wird, so muss der die Chlormischung enthaltende Kolben mit einem Trichterrohre, das zugleich als Sicherheitsrohr dienen kann, versehen sein. Die Einwirkung des Chlorgases wird einige Tage lang fortgesetzt, bis man Krystalle von Kohlensuperchlorür bemerkt. Um die Bildung dieses letzteren schon während der Einwirkung zu verhüten, muss der Zutritt des Chlors ganz langsam erfolgen, und die Mitwirkung des directen Sonnenlichtes vermieden werden.

Rectification. Nach beendeter Einwirkung wäscht man die ölige Flüssigkeit gut aus, entwässert sie durch mehrtägiges Stehen über Chlorcalcium so lange, als sich dieses feucht zeigt und unterwirft endlich das Product einer fractionirten Destillation mit in den Tubus der Retorte oder in den Pfropf des Kolbens eingesetzten Thermometer. Hat sich der Siedepunkt bis 110° erhoben, so wechselt man die Vorlage und sammelt das nachfolgende Destillat als Aether anaestheticus auf. Die Destillation wird fortgesetzt, bis nur mehr Kohlensuperchlorür im Rückstande ist. Der Siedepunkt hat sich hierbei bis auf 146° erhoben. Man kann daher die Destillation ganz gut in einem Chlorcalciumbade vornehmen, wobei man die Verflüchtigung des Kohlensuperchlorürs besser vermeidet. Immer aber enthält das gewonnene Präparat etwas von diesem Körper, der übrigens ebenfalls anaesthesirende Wirkungen hat. Eine nochmalige Rectification kann den grösseren Theil dieser Beimengung entfernen, nothwendig aber ist dies nicht, da die Güte des Präparates hierdurch nicht beeinträchtigt wird.

Das bis zu 110° übergehende Destillat ist ein Gemenge der niedereren Substitutionsproducte, und kann entweder sogleich durch weitere Behandlung mit Chlor in Aether anaestheticus umgewandelt, oder bei einer neuen Darstellung weiter verarbeitet werden.

Eigenschaften. Der Aether anaestheticus ist farblos, von ätherisch-aromatischem Geruch, brennendem Geschmack, in Alcohol, Aether und fetten Oelen löslich, mit Wasser geschüttelt erzeugt es eine längere Zeit anhaltende

Trübung, er ist nicht entzündlich und reagirt neutral. Von dem Chloroform, das dem Aether anaestheticus unterschoben wird, unterscheidet sich letzterer vorzüglich durch seine weit geringere Flüchtigkeit, so dass einige Tropfen auf die Hand gegossen, längere Zeit bis zur völligen Verflüchtigung erfordern, als das Chloroform; auch das Verhalten zu Wasser gibt einige Andeutungen, denn Chloroform mit Wasser geschüttelt trübt letzteres nicht, sondern scheidet sich schnell in zwei klare flüssige Schichten ab. Weniger eignet sich zur Unterscheidung weingeistige Kalilauge, da sowohl das Chloroform als auch die höheren Substitutionsproducte des Chloräthyls rasch zersetzt werden, und die Zersetzungsproducte kein zuverlässiges Unterscheidungsmittel liefern. Kriterien seiner Echtheit.

Die Darstellung der Substitutionsproducte aus dem ölbildenden Gase würde ganz nach demselben Verfahren bewirkt werden. Das ölbildende Gas selbst bereitet man sich hierzu am zweckmässigsten in der Weise, dass man in einem Kolben höchst rectificirten Weingeist bis zum Sieden bringt, und dessen Dämpfe mittelst eines zweischenklichten Verbindungsrohres in einen zweiten Kolben leitet, welcher eine Mischung von 10 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser enthält, und bis zum Kochpunkte, der bei 165° liegt, erhitzt, um das Kochen möglichst gleichförmig zu erhalten, legt man in beide Kölbchen Quarzstückchen oder Platinschnitzel. Das sich entbindende Gas leitet man durch eine Waschflasche, um die Wasserdämpfe zu verdichten, und von da in eine zweite ähnliche Flasche, um die Alcoholdämpfe zurückzuhalten, und von da lässt man es in die Condensationsgefässe gelangen; sind diese mit dem Gase erfüllt, so lässt man Chlorgas zutreten und regulirt anfangs die Gasströme so, dass das ölbildende Gas im geringen Ueberschuss vorhanden ist. Die Vereinigung der beiden Gase geht unter Erwärmung und im zerstreuten Tageslichte vor sich, wenn dieselben, wie dies bei dem angegebenen Verfahren der Fall ist, feucht auf einander einwirken. Die weitere Substitution wird, wie bereits oben angegeben, dadurch bewirkt, dass man das Product der ersten Einwirkung in einen Cylinder gibt, mit einer Wasserschichte bedeckt, und dann Tagelang Chlorgas auf dasselbe wirken lässt. Sollte in dem Producte der Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff vorherrschen, so muss eine grössere Menge vom Oele des ölbildenden Gases (etwa 1 Pfund) der Einwirkung des Chlors unterworfen werden, und zuletzt das directe Sonnenlicht die Einwirkung unterstützen. Darstellung aus dem ölbildenden Gase.

Weitere Verbindungen des Aethyls.

Unter den übrigen Verbindungen des Aethyls verdient das Jodäthyl hier noch eine besondere Erwähnung, da es gleichfalls als Arzeneimittel in neuester Zeit in Anwendung kam, und in chemischer Beziehung insofern von besonderem Interesse ist, als aus demselben die Isolirung des Aethyls durch Frankland gelang.

Jodäthyl.

Das Jodäthyl C_4H_5J wird nach Marchand auf die einfachste Weise erhalten, wenn man eine Flasche bis zu $^5/_6$ ihres Rauminhaltes mit absolutem Alcohol füllt, in welchem auf je 100 Theile 2 Theile Jod aufgelöst sind, diese Mischung wird mit 2 Theilen Phosphor versetzt, und dann in dem verschlossenen Gefässe so lange stehen gelassen, bis sie farblos geworden ist, hierauf löst man in einer Portion der Flüssigkeit neuerdings 2 Theile Jod auf, mischt sie mit der übrigen, lässt das Gemisch bis zur völligen Entfärbung stehen, und wiederholt die Operation so oft, bis etwa 66 Theile Jod auf je 100 Theile Alcohol verbraucht sind. Die Entfärbung findet anfangs ziemlich rasch statt und nur gegen Ende nimmt sie einen grösseren Zeitraum in Anspruch; durch wiederholtes Schütteln lässt sich zuletzt die Entfärbung befördern. Die starke Wärmeentwicklung, die auftritt, wenn man das feste Jod mit dem Phosphor in Berührung bringt, wird bei diesem Verfahren vermieden. Den Phosphor wendet man als cylindrisches Stück an, das durch einen spiralförmig gewundenen Platindraht, der aber im luftdicht schliessenden Kork befestigt ist, gehalten wird. Ist die angegebene Menge Jod verbraucht und die Flüssigkeit farblos geworden, so entfernt man den Phosphor, der sich in dieser Flüssigkeit in nicht unbedeutender Menge auflöst, setzt zur Flüssigkeit, um den gelösten Phosphor zu binden, ein wenig alcoholische Jodlösung und destillirt endlich ungefähr $^4/_5$ der Flüssigkeit ab. Das Destillat vermischt man mit Wasser und den hierdurch abgeschiedenen Jodäther trocknet man nach wiederholtem Schütteln mit Wasser über Chlorcalcium; wäre er etwas durch überschüssiges Jod braun gefärbt, so entfernt man das freie Jod durch Schütteln mit Quecksilber.

Das Jodäthyl ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, von 1·92 sp. Gew., in Wasser wenig, leicht in Alcohol und Aether löslich, von neutraler Reaction, durchdringendem ätherischen Geruch; siedet bei 64·6°. An der Luft färbt es sich langsam und scheidet Jod aus. Ueberhaupt lässt es sich selbst bei sorgfältigem Verschlusse nicht lange unverändert aufbewahren. Eben die leichte Zersetzbarkeit dürfte der Anwendung dieser Verbindung als Arzeneimittel im Wege stehen.

Wird das Jodäthyl mit Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Stunden lang bis 150° erhitzt, so bildet sich Jodzink und Aethyl, gleichzeitig aber wird ein Theil des letzteren in Methyl und ölbildendes Gas zersetzt. Wirkt Jodäthyl auf Metalle, insbesondere auf Zinn oder auf Legirungen von Natrium oder Kalium mit den Metallen Wismuth, Antimon u. dgl. entweder in höherer Temperatur oder unter dem mittelst Hohlspiegel concentrirten Sonnenlichte ein, so zerlegt es sich unter Bildung von Verbindungen, welche aus den Metallen und den Aether- (respective Alcohol-) Radicalen bestehen. Man hat das Zinnäthyl, Antimonäthyl, Wismuthäthyl u. dgl., aber auch die Jodverbindungen derselben, das Jodzinnäthyl u. s. w. und aus diesen durch Fällung mit Alkalien die Sauerstoffverbindungen, das Zinnäthyloxyd dargestellt.

Das Cyanäthyl (C_4H_5) Cy wird aus dem Cyankalium erhalten, indem man dasselbe mit 2 Theilen ätherschwefelsaurem Kali der Destillation unterwirft, das Destillat mit Kochsalzlösung wäscht, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt, es siedet bei 88°, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen in einer Kochsalzlösung fast unlöslich, hat einen betäubenden Geruch (von beigemengtem Cyanammonium?) und wird beim Kochen mit Kalilauge nicht nach Art der gewöhnlichen Aetherverbindungen in Alcohol und Cyankalium, sondern in Propionsäure und Ammoniak zerlegt. Cyanäthyl.

Mit dem Schwefel bildet das Aethyl mehrere Verbindungen, die sämmtlich flüchtig ölartig sind und durch einen penetranten Knoblauchgeruch sich auszeichnen. Sie werden erhalten, wenn man ätherschwefelsaures Kali mit einfach oder mehrfach Schwefelkalium, oder mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in gleichen Aequivalenten-Verhältnissen der Destillation unterwirft. Die mit letzterem dargestellte Verbindung enthält die Elemente von Schwefelwasserstoff, Schwefeläthyl $C_4H_5S + HS$ und führt den gewöhnlichen Namen Mercaptan, weil es sich mit Quecksilberoxyd unter starker Erhitzung verbindet. Es stellt eine wasserhelle, sehr flüchtige, leicht entzündliche, bei 362° siedende Flüssigkeit dar, welche höchst widrig lauchartig riecht, neutral reagirt, ein spec. Gew. von 0·835 bei 21° zeigt, viel Stickstoff absorbirt und sich damit dunkel blutroth färbt, an der Luft aber das Stickgas unter Bildung salpetrigsaurer Dämpfe wieder entlässt. Zu den Metalloxyden und ihren Salzen verhält es sich gerade so, wie der Schwefelwasserstoff, es tauscht unter Bildung von Wasser seinen Wasserstoff gegen das Metall aus, die hierdurch gebildeten Verbindungen aus Schwefeläthyl und Schwefelmetall bestehend, hat man Mercaptide genannt; sie werden meistens durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl zersetzt. Die Mercaptide der Alkalien sind wenig beständig, in Wasser löslich, die übrigen sind unlöslich. Sulfäthyle.

Die Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure $C_4H_5O, SO_3 + SO_3HO$ entsteht beim Vermischen des Aethers oder concentrirten Weingeistes mit concentrirter Schwefelsäure, und wird durch Vermischen von etwa gleichen Theilen Weingeist und Vitriolöl bei sorgfältiger Vermeidung einer stärkeren Erhitzung dargestellt. Nach etwa 24stündigem Stehen wird die Mischung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der schwefelsaure Baryt von der Auflösung des ätherschwefelsauren Baryts durch Filtriren getrennt und die Auflösung bei ganz gelinder Wärme verdunstet. Die erhaltenen Krystalle von ätherschwefelsaurem Baryt werden in Wasser gelöst und vorsichtig mit Schwefelsäure zersetzt, so dass weder Schwefelsäure noch Barytwasser einen weiteren Niederschlag hervorbringt. Die saure Flüssigkeit trennt man neuerdings vom Barytniederschlag und dunstet sie am zweckmässigsten im luftleeren Raume neben Schwefelsäure ab. Man erhält eine syrupdicke Flüssigkeit von 1·319 spec. Gew., die sich sehr leicht zersetzt, mit Wasser vermischt bildet sich nach längerem Stehen Schwefelsäure und Weingeist, dieselben Zersetzungsproducte treten beim Kochen der verdünnten Säure auf, wogegen die concentrirte Säure unter dieser Behandlung Aether und im weiteren Verlaufe Weinöl, schweflige Säure und ölbildendes Gas entwickelt. Oxydirende Substanzen, Salpetersäure, Chromsäure, aber auch Chlor zerstören das Aethyloxyd in dieser Verbindung und lassen was- Aetherschwefelsäure. Eigenschaften.

serhältige Schwefelsäure zurück. Die Aetherschwefelsäure bildet mit den Basen
Salze der Aetherschwefelsäure. Salze, welche aus 1 Aeq. Metalloxyd, 1 Aeq. Aether und 2 Aeq. Schwefelsäure bestehen, sie reagiren neutral, schmecken salzig süss und kühlend, sind sämmtlich in Wasser, viele in Weingeist löslich, sie besitzen Fettglanz und fühlen sich fettig an, ihre wässerigen Lösungen werden beim Kochen langsam zersetzt, es destillirt Alcohol und Wasser ab, im Rückstande bleibt ein saures schwefelsaures Salz. Destillirt man ätherschwefelsaure Salze mit anderen Salzen, welche eine flüchtige Säure enthalten, so erhält man eine zusammengesetzte Aetherart als Destillat und neutrale schwefelsaure Salze bleiben zurück. Dasselbe ist der Fall, wenn Cyankalium, Schwefelkalium u. s. w. mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt wird. Auch bei der Destillation der Salze mit Eisessig, Ameisensäure u. dgl. erhält man Essig-Ameisenäther. Für sich erhitzt liefern die Salze ätherschwefelsaures Aetherol, schweflige Säure, Kohlensäure, ölbildendes Gas. Mit Kalk destillirt liefern die Salze, welche Krystallwasser haben, Weingeist; die wasserfreien Salze dagegen ausserdem noch ätherisch-schwefelsaures Aetherol.

Schweres Weinöl. Das ätherschwefelsaure Aetherol — schweres Weinöl — enthält die Elemente von 2 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Aethyloxyd und 1 Aeq. ölbildendes Gas C_4H_4, es tritt zu Ende der Aetherbereitung als eine schwere ölartige Flüssigkeit neben schwefliger Säure und ölbildendem Gase auf, in ergiebigerer Menge wird es bei der Destillation von einem vollkommen trockenen ätherschwefelsauren Salze mit frisch gebranntem Kalke erhalten. Es ist eine

Eigenschaften. dickflüssige, farblose Flüssigkeit von 1·135 spec. Gew., aromatischem Geruch und kühlendem, an Pfeffermünze erinnernden Geschmack, bei 280° flüchtig, in Wasser wenig, in Alcohol und Aether aber leicht löslich. Nach längerem Aufbewahren, unter oder beim Kochen mit Wasser zerlegt es sich in Aetherschwefelsäure und in ein specifisch leichteres schwefelsäurefreies Oel — Aetherol, die gleiche Zerlegung bewirken wässerige Alkalien; eine weingeistige Lösung von drei- oder fünffach Schwefelkalium gibt nebst ätherschwefelsaurem Kali einen schwefelreichen öligen Körper, das Thialöl.

Leichtes Weinöl. Das leichte, auch süsse Weinöl genannt, ist die aus dem ätherschwefelsauren Aetherol beim Kochen mit Wasser oder Alkalien abgeschiedene specifisch leichtere Oelschichte, und besteht aus zwei dem ölbildenden Gase isomeren Verbindungen, von welchen die eine selbst bei niederer Temperatur ölartig bleibt und Aetherol genannt wird, während die andere — Liebig's Aetherin, der Weinölcampher — nach einigem Stehen, besonders

Aetherol. in niederer Temperatur, sich krystallinisch ausscheidet. Das Aetherol ist schwachgelb, dickflüssig, sieht wie Baumöl aus, riecht eigenthümlich aroma-

Aetherin. tisch, nicht unangenehm, ist in Alcohol und Aether löslich. Das Aetherin bildet harte, spröde, farblose Prismen, ist geschmacklos, riecht beim Erwärmen wie das Aetherol. Beide verflüchtigen sich bei nahe derselben Temperatur 260 — 280° und lösen sich in Alcohol und Aether.

Das leichte Weinöl, welches bei der Aetherbereitung auftritt, ist seiner Zusammensetzung nach nicht genügend erkannt, aus den vorhergehenden Verbindungen allein besteht es nicht, es riecht allerdings nach Aetherol, aber diesem Geruche ist ein anderer widriger beigemengt, es wird von Alcohol nur wenig gelöst, verdickt an der Luft, und wird dann in Weingeist leichter löslich.

† 32. Agaricus albus.

Lerchenschwamm.

Die im Handel vorkommenden entrindeten und getrockneten Stücke von Polyporus officinalis Fries (Boletus laricis Jacq.), eines Pilzes aus der Unterordnung der hutförmigen Hautpilze, welcher im südlicheren Deutschland und in der Schweiz auf den ästigen Stämmen (von Pinus Larix) des Lerchenbaumes wächst.

Er besteht aus verschieden grossen, leichten, schwammigen, zähen, zerreiblichen, mehlartigen, an den Fingern abfärbenden Stücken von mehligem Geruch und süsslichem, bitter scharfem Geschmack.

Vom Hausküfer zerfressener Lerchenschwamm ist zurückzuweisen.

Beschreibung.

Dieses in neuerer Zeit obsolete, in früherer Zeit als Purgans geschätzte Arzeneimittel ist ein Pilz von sehr verschiedener, oft ganz unregelmässiger Gestalt, da meist mehrere Exemplare untereinander verwachsen und dadurch kopf- oder walzenförmige Pilze von sehr verschiedener Grösse entstehen. In der Jugend ist er weiss, im Alter gelblich braun, er hat einen korkartigen, fleischigen, glatten Hut mit gelben und braunen Kreisen, seine Schlauchschichte besteht aus sehr kleinen, oft ganz fehlenden Poren. Frisch ist der Pilz fleischig, trocken wird er holzig oder korkartig. Man sammelt ihn, wenn er trocken wird und Risse bekommt, und lässt ihn dann an der Sonne bleichen, hierauf wird er nach Entfernung seiner äusseren Schichte geklopft, bis er sich weich anfühlt, und dann in den Handel gesetzt.

Er zeichnet sich durch seinen auffallenden Geruch nach Mehl aus und hat einen anfangs süsslichen, dann einen unangenehm bitteren Geschmack; er ist schwer fein zu pulvern.

Chemische Bestandtheile.

Ueber die chemischen Bestandtheile der Pilze ist man überhaupt noch im Unklaren. Die in den Schwämmen von Braconnot gefundenen zwei Säuren, die Boletsäure und die Schwammsäure, haben sich und zwar erstere als Fumarsäure, letztere als ein Gemenge von Aepfelsäure, Citronensäure und Phosphorsäure erwiesen. Der Saft frischer Schwämme reagirt deutlich sauer. Im Lerchenschwamm findet sich der Hauptmasse nach Harz, welches auch den wirksamen Bestandtheil desselben ausmacht. Martius

nennt das in Alcohol und Terpentinöl lösliche, sehr bitter schmeckende, weisse amorphe Pulver, das mit kochendem Wasser einen Kleister bildet und nach Will's Analyse aus $C_{14}H_{24}O_4$ besteht, Laricin; er sieht es als das wirksame Princip des Lerchenschwammes an. Braconnot fand in 100 Theilen getrocknetem Lerchenschwamm 72 Theile Harz, 2 Theile bitteren Extractivstoff und 26 Theile Fungin. Blei hat bei seiner Analyse 8·4 in Aether, 23·5 in Aether und ätherischen Oelen und 9·5 künstliches in Aether lösliches Harz nebst 1·2 Weichharz und 0·2 wachsartige Substanz gefunden. Nach Tromsdorf unterscheidet sich das im Lerchenschwamm enthaltene Harz vom Jalappenharz durch die saure Reaction der alcoholischen und der mit Terpentinöl bereiteten Lösung, durch seine Löslichkeit in Fetten und ätherischen Oelen und durch seine langsame Auflösbarkeit in kochender Natronlauge. Das Harz der falschen Jalappenwurzel löst sich wohl in Terpentinöl, aber die Lösung reagirt nicht sauer.

Durch das Alter wird der Lerchenschwamm unwirksam, er unterliegt dem Frasse von Anobium festivum. Zerfressener, so wie dichter, gelber, geschmackloser Lerchenschwamm ist zu verwerfen. Mit Lerchenschwammpulver bestäubter Zunderpilz (Polyporus igniarius) ist an seiner derben, harten Textur und an seiner dunkleren Färbung leicht zu erkennen.

---

33. Agaricus chirurgorum.

Feuerschwamm.

Agaricus quercinus praeparatus.

Die allgemein bekannten käuflichen Stücke von Polyporus fomentarius Fries, eines Pilzes aus der Unterordnung der Hautpilze, welcher fast im ganzen mittleren Europa vorzüglich auf alten Eichenstämmen vorkommt, und insbesondere in Ungarn durch Aufweichen in Wasser und Klopfen mit hölzernen Schlägeln zubereitet wird.

Die mit Salpeter gebeizte Waare ist nicht zulässig.

Chemische Bestandtheile.

Der Feuerschwamm besteht fast blos aus Zellfasern und soll nach Braconnot noch Schwammsäure enthalten. Der mit schwefliger Säure gebleichte weisse, so wie der mit Bleizucker gebeizte Zunder ist zu arzneilichem Zwecke gleichfalls nicht geeignet.

---

† 34. Aloë lucida.

Die lichte Aloë.

Aloë soccotrina.

Der eingetrocknete Saft aus den Blättern der verschiedenen Aloëarten (Aloë vulgaris Lamark, Aloë purpurascens Haworth, Aloë soccotrina Lam., Aloë spicata Thunberg, Aloë arborescens Miller), Pflanzen aus der Ordnung der Liliaceen, welche im südlichen Afrika, in Ost- und Westindien gedeihen. Er stellt verschieden grosse firnisschimmernde, von braun und grün ins Purpurne spielende, am Bruche glänzende, an den Kanten durchscheinende, in der Wärme erweichende, in der Kälte zerreibliche Stücke dar, welche ein safrangelbes, widrig riechendes, höchst bitteres aromatisches Pulver geben.

Die Aloë löst sich zum grösseren Theile im Wasser, fast vollständig im Weingeist.

Die fast schwarze, mit Blattresten und vielem Schleim verunreinigte Rossaloë ist zurückzuweisen.

Vorkommen.

Die zur Familie der Asphodileen gehörenden Pflanzenspecies, welche den Aloësaft liefern, haben in ihren fleischigen, schleimig-markigen Blättern unmittelbar unter der Epidermis eigene Gefässe, welche einen sehr bitteren, harzigen Saft enthalten, der anfangs farblos oder lichtgelb ist, an der Luft aber sich bald durch Aufnahme von Sauerstoff dunkler färbt und sauer reagirt. In den tieferen Schichten des Blattes ist nicht der bittere, sondern ein eiweisshältiger schleimiger Saft enthalten, der eine stärkere saure Reaction besitzt, als der in den eigenen Gefässen der Aloë enthaltene Saft.

Sorten der Aloë je nach der Gewinnungsweise.

Die Qualität der verschiedenen Aloësorten des Handels scheint nicht so sehr von den verschiedenen Pflanzenspecies, deren Blätter den Aloësaft enthalten, als von der Gewinnungsweise selbst abhängig zu sein, so dass die Sorten der Aloë sich zunächst nach dem grösseren oder geringeren Grade der Reinheit von einander unterscheiden. Der freiwillig aus den geritzten oder abgeschnittenen Aloëblättern ausfliessende Saft liefert die beste Aloë, man wendet hierbei nur den einen Kunstgriff an, dass man die abgeschnittenen Blätter, um das Verstopfen der durchschnittenen Gefässe

zu verhindern, in warmes Wasser eintaucht. Die geringeren Sorten der Aloë werden durch Auspressen der Blätter erhalten, der harzige Saft ist in diesen Sorten mit schleimigen Bestandtheilen vermengt. Die schlechteste Sorte wird durch Auskochen der Blätter, aus welchen der Saft bereits ausgeflossen ist, gewonnen.

Nach ihrem äusseren Aussehen unterscheidet man die Aloë in drei Sorten: Aloë lucida, hepatica und caballina. Die besseren
Aloë lucida. Sorten der Aloë lucida sind die soccotrinische und die Capaloë; sie charakterisiren sich durch ihren eigenthümlichen starken Geruch, durch ihren gewissen lebhafteren Firnissglanz, ihre in kleinen Stücken besser erkennbare mehr oder minder gelbbraune (Aloë capensis) oder dunkelgrüne ins Granatroth (Aloë soccotrina) ziehende Farbe und durch ihren muschligen Bruch, sie sind durchscheinend (Capaloë) oder an den Kanten durchsichtig (soccotrinische Aloë) und geben ein hellgelbes oder grünlich gelbes Pulver. Die
Aloë hepatica. Sorten der Leberaloë zeigen einen matten Fettglanz, sie sind leberbraun oder fast schwarz, undurchsichtig, brechen nicht muschlig und riechen unter allen Aloësorten weniger widrig; ihr Pulver ist rothgelb oder rothbraun.

Nach Pereira stammt die Leber- und die soccotrinische Aloë von derselben Species ab, nur ist jene der freiwillig, dieser der künstlich eingetrocknete Pflanzensaft. Das Aloëbitter (Aloin) ist in jener im krystallisirten, in dieser im amorphen Zustande vorhanden.
Barbadosaloë. Die Barbadosaloë ist eine in England sehr geschätzte Sorte der Leberaloë, sie hat eine dunkle bis schwarzbraune Farbe, einen unangenehmen dem frischen Saft von Aloë vulgaris ähnlichen Geruch, und gibt ein olivenbraunes Pulver.
Aloë de Curaçao. Die in neuerer Zeit im Handel vorkommende Aloë de Curaçao ist der Capaloë am ähnlichsten, nur dunkler an Farbe; von der Aloë hepatica unterscheidet sie sich durch ihren safranähnlichen Geruch.
Aloë caballina. Die Aloë caballina — Rossaloë — ist die schlechteste, durch Auskochen der ihres Saftes bereits beraubten Blätter gewonnene Aloë, mit allen bei der Bereitung der übrigen Aloësorten erhaltenen Abfällen gemengt, oft noch mit Sand u. dgl. verfälscht, beinahe schwarz von Farbe und von sehr widrigem Geschmack und Geruch.

Die Aloë kommt meist in Fässern oder Kisten, welche zuweilen mit Häuten ausgefüttert sind, in den Handel; die feineren Aloësorten werden in Kürbisse eingegossen zu Markte gebracht. Oft ist nur die äussere Partie der in Originalverpackung befindlichen Aloë fest, die

inneren Theile dagegen noch weich und halbflüssig. Eine über Madras nach London gebrachte Aloë fand Pereira von Honigconsistenz und dunkel orangegelber Farbe, sie schied microscopische Prismen ab, die bei 55° schmolzen und in dem dünnflüssigeren Theile sich wieder lösten. Erst in Europa pflegt man die Waare zu sortiren, die weichen Stücke durch Anwendung künstlicher Wärme zu trocknen und die unreinen Stücke durch Umschmelzen und Coliren zu reinigen. Durch diese Behandlung erleidet jedoch die Aloë eine Veränderung, die sich schon an der dunkleren Farbe und durch einen mehr unangenehmen Geruch zu erkennen gibt.

Das microscopische Verhalten gibt das beste Mittel an die Hand, die Aloësorten von einander zu unterscheiden und ihre Güte zu erkennen, wie Schroff durch entscheidende Untersuchungen nachgewiesen hat. Er fand bei der microscopischen Untersuchung eines frischen Blattes von Aloë vulgaris in den der Epidermis zunächst liegenden Zellen Krystallbündel von oxalsaurem Kalk, in dem Safte der eigenthümlichen Aloëgefässe aber eine Unzahl von Kügelchen, von denen die kleinsten die lebhafteste Molecularbewegung zeigen und die nach Zusatz von Alcohol oder Aether in grössere lichtgelb gefärbte Blasen zusammenfliessen. Der Saft älterer Blätter ist trübe, dick, gelblich und trocknet zu röthlich gelben Körnchen ein. Befeuchtet man letztere mit Wasser, so sieht man eine Menge nadelförmiger Krystalle, die in mehr Wasser langsam, in Alcohol aber schnell wieder verschwinden. Der Saft jüngerer Blätter lässt bei gleicher Behandlung keine Krystalle wahrnehmen.

Microscopisches Verhalten

der älteren Aloëblätter,

der jüngeren Aloëblätter.

Aus dieser Wahrnehmung ergibt sich als unmittelbare Folgerung, dass die Aloë je nach dem Alter der Blätter eine sehr ungleiche Beschaffenheit und diese in zahlreichen Uebergängen besitzen müsse. Bei Untersuchung der verschiedenen Aloëarten fand Schroff, dass die Cap- und soccotrinische Aloë keine Krystalle enthalten, wie sie im Safte von älteren Blättern der Aloë vulgaris erhalten werden, die verschiedenen Arten der Leberaloë dagegen, so wie die ostindische Aloë, bestehen zum grösseren Theile aus Aloinkrystallen. Nach Schroff ist eine Aloë um so besser, je rascher und vollständiger sie beim Befeuchten mit Wasser unter dem Microscope in kleine Harzkügelchen zerfällt. Dies ist bei den feinsten Sorten der soccotrinischen und Capaloë der Fall. Man sieht diese unter dem Microscope geradezu in eine Kügelchenmasse zerfallen, die durch Zusammenfliessen sich vergrössern, endlich bei Zusatz von

Cap- und soccotrinische Aloë.

Leberaloë.

mehr Wasser sich auflösen, und dann nur sehr wenige Ueberreste von zertrümmerten Pflanzenelementartheilen in der homogenen Flüssigkeit erkennen lassen.

Wiederholte Untersuchungen, wobei ich das Aloëpulver mit Wasser, Weingeist, Terpentinöl, concentrirter Essigsäure behandelte, haben mir die Richtigkeit von Schroff's Beobachtungen dargethan. In Aloë capensis, de Curaçao und soccotrina sind, man möge was immer für eine der genannten Flüssigkeiten anwenden, Aloëkrystalle nicht zu entdecken. Es erschienen nur das Licht stärker brechende, den Fettaugen nicht unähnliche Kügelchen, die sich durch Zusammenfliessen vergrösserten, Fig. 17 b., endlich zu einer homogenen Flüssigkeit sich auflösten.

Fig. 17 a.

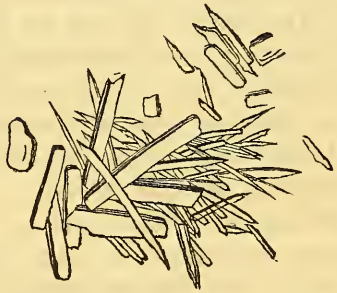
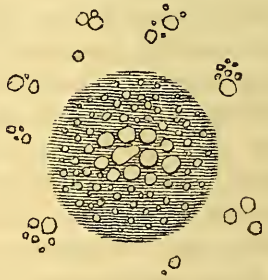


Fig. 17 b.



Ganz anders verhalten sich die verschiedenen Arten von Aloë hepatica und die Aloë ostindica. Befeuchtet man diese mit Wasser, so bemerkt man zunächst ein Zerfallen in Kügelchen und eine lebhafte Strömung dieser, zugleich werden zahlreiche Krystallnadeln sichtbar. Um letztere recht bequem beobachten zu können, ist es zweckmässiger, das Aloëpulver mit concentrirter Essigsäure, als mit Wasser zu befeuchten, erstere löst nämlich das die Krystalle zusammenhaltende Bindemittel so rasch auf, dass z. B. die Aloë hepatica optima blos aus Krystallen zu bestehen scheint, Fig. 17 a. Diese erhalten sich einige Zeit unverändert, nach und nach aber schwinden sie aus dem Gesichtsfelde und es bleibt eine gelbliche homogene Flüssigkeit, die selbst nach dem Eintrocknen keine Krystalle mehr zu erkennen gibt. Befeuchtet man das Aloëpulver mit Terpentinöl, so sieht man allerdings in der Aloë zahlreiche Krystalle eingebettet, diese aber nicht so deutlich, dass ein minder geübter microscopischer

Beobachter sich von ihrer Gegenwart volle Ueberzeugung verschaffen könnte. Bei längerer Einwirkung des Terpentinöls löst sich das Aloëpulver gleichfalls vollständig zu einer homogenen Flüssigkeit auf, enthielt die Aloë viele fremde Beimengungen, Pflanzenüberreste u. dgl., so treten sie hierbei ins Gesichtsfeld.

Aloë ostindica

Die Aloë ostindica verhält sich ähnlich, nur schwinden beim Behandeln des Pulvers mit Essigsäure die Kügelchen langsamer, und die Krystalle zeichnen sich durch eine ansehnliche Grösse aus.

Geringere Sorten.

Die geringeren Sorten der Aloë zerfallen beim Behandeln mit Wasser weniger in Kügelchen als in Klümpchen von verschiedener Gestalt, oder in eine Punktmasse, die mit den charakteristischen Harzkügelchen der besseren Sorten keine Aehnlichkeit haben, zugleich lassen sie Ueberreste von verschiedenen Pflanzenelementartheilen wahrnehmen.

Die microscopische Untersuchung der Aloë gestattet demnach sowohl eine weit präcisere Bestimmung der Hauptsorte, als diese nach den mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbaren Merkmalen möglich ist, zugleich aber auch des Grades der Reinheit der Sorte, denn die bessere Waare lässt bei der Behandlung mit den oben angeführten Lösungsmitteln fast keinen Rückstand von Pflanzenüberresten wahrnehmen.

Bestandtheile der Aloë.

Die Hauptbestandtheile der Aloë sind: Aloëharz und Aloëbitter, ihre relative Menge variirt nach den verschiedenen Sorten sehr bedeutend. In der soccotrinischen Aloë schwankt der Gehalt an Harz zwischen 25—32, in der Leberaloë zwischen 6 und 42 Procent, dem entsprechend die Menge des Aloëbitters bei jener zwischen 74 und 68, bei dieser zwischen 81—52 Procent liegt. Ulex fand in einem vom Cap nach Hamburg gekommenen Aloësafte, der dickflüssig wie brauner Syrup war und sich bei + 4° zu einer gelbbraunen, trüben, kaum noch flüssigen Masse verdickte, 22 Proc. Wasser, 20 Proc. Harz, 54 Proc. Aloëbitter und 4 Proc. Schleimeiweiss. Robiquet fand eine echte Aloë soccotrina bestehend aus: 85 Aloëtin, 2 ulminsaurem Kali, 2 schwefelsaurem Kali, Spuren von phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kali, 0·25 Gallussäure und 8 Albumin. Die Barbadosaloë lässt beim Auflösen in schwachem Weingeist eine ansehnliche Menge von eiweissartiger Substanz zurück, und gibt die dunkelste, dagegen die Capaloë die hellste wässerige Lösung.

Verhalten zu Wasser und Weingeist.

Die Aloë ist in ungefähr 4 Theilen heissen Wassers fast vollständig löslich, auch in wenig kaltem Wasser löst sich dieselbe, werden die Lösungen erkaltet oder mit mehr Wasser verdünnt, so scheiden sich harzige Klumpen aus, die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass das Aloëbitter sich in Wasser leicht löst und in concentrirter Lösung das Aloëharz aufzunehmen vermag, welches für sich in Wasser unlöslich ist. Im Weingeiste ist eine gute Aloë fast vollständig löslich, weniger in Aether und in fetten, so wie in ätherischen Oelen.

Chemische Eigenschaften des Aloëharzes,

Das Aloëharz ist nach seinen chemischen Eigenschaften noch nicht genügend untersucht, es frägt sich, ob es nicht ein Gemenge von mehreren Stoffen sei. Dasselbe scheidet sich aus der heissen wässerigen Abkochung der Aloë als zähe, an der Luft erhärtende Masse ab, welche sich in Alkalien, in Alcohol und Aether leicht, nicht in Terpentinöl auflöst, und mit Bleioxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet.

des Aloëbitters.

Das Aloëbitter von Robiquet aus Aloë soccotrina dargestellt und Aloëtin genannt, ist in Wasser und Alcohol leicht löslich, wenig in Aether, gar nicht in Oelen, wird vom neutralen essigsauren Bleioxyd nicht gefällt, und aus dem kalt bereiteten Auszug der Aloë dargestellt, indem man denselben zuerst mit Bleizuckerlösung versetzt, und den entstandenen Niederschlag aus gallussaurem, ulminsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Bleioxyd und Albuminbleioxyd bestehend, abfiltrirt und zur klaren Flüssigkeit Ammoniak zusetzt. Der orangegelbe Niederschlag wird mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten das Aloetin als firnissartig glänzenden Rückstand.

Aloïn.

Smith hat aus dem kalt bereiteten Auszug der Barbadosaloë, welcher im luftleeren Raume concentrirt war, einen krystallinischen Körper abgeschieden, den er als Aloin bezeichnete. Stenhouse hat dasselbe durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser (die Lösung darf nicht über 65° erwärmt werden, weil bei höherer Temperatur Oxydation eintritt) diese Krystalle gereinigt und dieselben beim Erkalten der heissen alcoholischen Lösung in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln erhalten.

Eigenschaften des Aloin.

Das Aloin schmeckt süss, dann bitter, reagirt neutral, ist in Wasser und Alcohol, in der Kälte wenig, in der Wärme mehr löslich, die Lösung ist blassgelb gefärbt, ätzende und kohlensaure Alkalien geben orangegelbe, durch Oxydation schnell dunkler werdende

Lösungen, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren erhält man ein dunkelbraunes Harz. In concentrirter Lösung erzeugt das Aloin mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen tiefgelben Niederschlag, der an der Luft schnell braun wird. Bei 100° getrocknet besteht das Aloin aus $C_{34}H_{18}O_{14}$. Mit starker Salpetersäure bildet das Aloin Chrysaminsäure, ohne dass sich eine Spur von Pikrinsäure bildet; bei der trockenen Destillation gibt es ein flüchtiges aromatisches Oel und viel harzige Substanz. Beim Erhitzen über 100° verliert es fortwährend an Gewicht. Ob das Aloetin Robiquet's mit dem Aloin identisch sei, geht aus Stenhouse's Versuchen nicht hervor. Robiquet's Aloetin besitzt den Geschmack und die medicinischen Wirkungen der Aloë, Smith gibt an, dass 2—4 Theile Aloin viel wirksamer seien, als 10—15 Theile gewöhnlicher Aloë.

Zersetzungsproducte der Aloë.

Als Zersetzungsproducte der Aloë sind die mit Salpetersäure bewirkten die wichtigeren, sie sind verschieden je nach der Stärke der Säure und der Dauer ihrer Einwirkung, man erhält Kleesäure, Aloetinsäure, Chrysaminsäure und Chrysolepinsäure (Pikrinsäure?). Bei der Behandlung von 1 Thl. Aloë mit 8 Theilen concentrirter Salpetersäure tritt beim Erwärmen heftige Gasentwicklungein; setzt man das Erwärmen fort bis diese zu Ende ist, so scheidet sich ein flockiger Körper aus, der durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird, er enthält Aloetin- und Chrysaminsäure. Man kann diese beiden Säuren trennen, indem man den gut gewaschenen Niederschlag mit kohlensaurem Kali behandelt; die Aloetinsäure bildet mit Kali ein in Wasser leicht, die Chrysaminsäure aber ein schwer lösliches Salz. Behandelt man dagegen die Säuren neuerdings mit Salpetersäure, so geht die Aloetinsäure durch weitere Oxydation in Chrysaminsäure über, nebstbei bildet sich auch Chrysolepinsäure, die in der sauren, mit Wasser verdünnten Flüssigkeit gelöst bleibt, während die Chrysaminsäure sich als grünlich gelbe Masse abscheidet. Die Aloetinsäure färbt die Wolle dauerhaft schwarz, die Seide nimmt eine bräunliche Purpurfarbe an.

Aloetinsäure.

Chrysaminsäure.

Chrysolepinsäure.

Wird die Aloë der trockenen Destillation mit Kalk unterworfen, so erhält man Aloisol $C_8H_6O_3$ (aus 100 Thlen. 1 Thl.), eine nach Kartoffelfuselöl und Bittermandelöl durchdringend riechende, farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0·877 spec. Gew., die sich wie ein Aldehyd verhält, an der Luft leicht oxydirt, mit Ammoniak eine Verbindung eingeht und salpetersaures Silberoxyd reducirt, an der Luft färbt es sich braun, mit oxydirenden Substanzen behandelt, liefert es Bittermandelöl. Dieses Zersetzungsproduct der Aloë liesse sich noch am sichersten zum Nachweise benützen, ob in irgend einem Gemische Aloë enthalten sei. Zu diesem Ende wäre ein wässeriges Extract aus der Substanz zu bereiten, dieses vollkommen zu trocknen,

Aloisol

und dann mit der Hälfte Aetzkalk in einem Destillirapparate der Einwirkung der Wärme zu unterziehen. Die Zersetzung geht schon bei gelinder Wärme vor sich, bei stärkerem Erhitzen erfolgt Explosion. 100 Theile Aloë geben 1 Theil Aloisol.

Officinelle Aloësorten. Nicht in allen Pharmacopöen ist die Aloësorte ausdrücklich bestimmt, welche in den Apotheken vorräthig geführt werden soll; so lässt Baiern, Sachsen, Dänemark, Russland, Amerika freie Wahl, Hessen und Schweden schreiben die Aloë lucida und hepatica als officinell vor, die edinburger Pharmacopöe verlangt die Barbados, die dubliner die Leberaloë, die londoner die Barbados, die Leber- und die soccotrinische Aloë; in fast allen übrigen Pharmacopöen ist die Aloë lucida die officinelle Sorte. Verunreinigungen der Aloë lassen sich beim Auflösen und an dem microscopischen Verhalten leicht erkennen. Verfälschungen sind bei dem niederen Preise derselben kaum zu besorgen. Die Unterschiebung niederer Sorten für die besseren ist an den pharmacognostischen Eigenschaften zu erkennen. Als Fälschungsmittel bezeichnet man Succus liquiritiae, Gummi, Pech u. s. w.

---

35. Alumen crudum.

Roher Alaun.

Sulfas aluminae et lixivae cum aqua.

Das in chemischen Fabriken dargestellte Salz besteht aus octaedrischen, ungefärbten, durchsichtigen, geruchlosen Krystallen von süsslich styptischem Geschmack. Es verwittert wenig an der Luft, verwandelt sich in gelinder Hitze durch Verdunstung seines Wassers in eine schwammige Masse (gebrannten Alaun), wird in höherer Temperatur zersetzt.

Er löst sich in 18 Theilen kaltem Wasser.

Er soll weder Eisenoxyd noch Ammoniakalaun beigemengt enthalten.

Vorkommen. Der Alaun findet sich fertig gebildet in der Natur, aber selten krystallisirt, meist derb, stalaktitisch, von stänglicher und körniger Structur, als Efflorescenz faserig und mehlartig, besonders in vulkanischen Gegenden. Für die industriellen Bedürfnisse wird derselbe

aus verschiedenen Mineralien gewonnen, namentlich aus dem Alaunstein, aus der Alaunerde und dem Alaunschiefer, zuweilen benützt man auch die Steinkohlenasche, den Thon, die Lava etc. Gegenwärtig, wo die Erzeugung der Schwefelsäure noch immer grössere Ausdehnung gewinnt, fängt man auch an, die schwefelsaure Thonerde für die Alaunfabrikation unmittelbar aus Thon und Schwefelsäure darzustellen.

Alaunstein.

Der Alaunstein ist ein Alaun, der überschüssiges Thonerdehydrat enthält (wie basischer Alaun $KOSO_3 + Al_2O_3\ 3\ SO_3 + 3\ (Al_2O_3\ 3\ HO)$), er findet sich vorzüglich im Römischen bei Tolfa und in Ungarn. Um denselben für das Wasser aufschliessbar zu machen, wird er in Oefen gebrannt, darauf monatelang der Verwitterung preisgegeben, endlich mit warmem Wasser ausgelaugt und die klare Lauge zum Krystallisiren gebracht. Der Alaun von Tolfa zeigt meist einen röthlichen Anflug oder röthliche Adern von eingemengtem Eisenoxyd, das aber beim Auflösen im Wasser als ungelöster Rückstand bleibt.

Alaunerde und Alaunschiefer

Die Alaunerde ist ein von Kohle und Schwefeleisen durchdrungener Thon; der Alaunschiefer enthält im Wesentlichen dieselben Bestandtheile, er ist von dichterem Gefüge. Diese Gesteine enthalten keine fertig gebildete Schwefelsäure, lässt man sie aber lange Zeit an der Luft liegen, so oxydirt sich das Schwefeleisen, es entsteht schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaure Thonerde, die sich in dem Masse vermehrt, als in Folge des weiteren Verwitterungs- und Oxydationsprocesses das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird. Bei der Alaunerde tritt die Oxydation leichter ein, als beim Alaunschiefer, man unterstützt daher bei letzterem dieselbe durch Entzünden und vorsichtig ausgeführtes Rösten des Gesteins. Die Oxydation des fein vertheilten Schwefeleisens findet bei der Alaunerde unter solcher Wärmeentwicklung statt, dass zuweilen eine Entzündung des Haufens eintritt. Da durch zu hohe Temperatur eine Zersetzung der schwefelsauren Salze selbst eintreten könnte, so muss durch zeitweises Umschaufeln des Haufens, durch Zusatz von frischer Alaunerde, durch Aufgiessen von Wasser u. dgl. die Temperatur bis auf den entsprechenderen Grad gemindert werden.

Bei dem Alaunschiefer leitet man die Oxydation in der Weise ein, dass man Haufen aufschichtet, die mit Brennmaterial unterlegt und mit einer Decke von bereits ausgelaugtem Alaunschiefer umgeben werden, man zündet das Brennmaterial an und regulirt das Feuer in

ähnlicher Weise, wie diess bei der Holzverkohlung in Meilern geschieht, so dass immer nur ein langsames Verglimmen stattfinden kann. Je reicher der Alaunschiefer an Kohle ist, desto weniger Brennmaterial braucht zugesetzt zu werden.

Verarbeitung zu Alaun.

Hat sich eine gehörige Menge schwefelsaure Thonerde gebildet, was nach 1 bis 2 Jahren erfolgt ist, so wird der Haufen ausgelaugt, die gewonnene Lauge, wenn sie ein spec. Gew. von 1·11—1·16 (15 — 20° Baumé) erlangt hat, zum völligen Klären der Ruhe überlassen, hierauf in gemauerten Pfannen verdampft, deren mehrere hintereinander stehen und die Einrichtung eines Flammenofens haben, dessen Sohle die Verdampfpfanne bildet, so dass die Flamme über dem Niveau der Lauge wegstreicht. Ist das Verdampfen so weit gebracht, dass die Lauge ein spec. Gew. von 1·40 (42° Baumé) zeigt, so lässt man sie einige Zeit ruhig klären und hierauf in besondere Behälter ab, wo sie mit einer möglichst concentrirten Lösung eines Kalisalzes vermischt wird. Die Lauge enthält nebst schwefelsaurer Thonerde immer auch Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxyd, Gyps, öfter auch, wiewohl viel weniger Bittersalz. Als Kalisalze wählt man den Rückstand von der Salpetersäure- oder Schwefelsäurebereitung (wenn statt Salpetersäure salpetersaures Kali zur Oxydation der schwefligen Säure benützt wird), die schlechteste Pottasche, welche viel schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält, den Seifensiederfluss, die Glasgalle (ein Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali), das Chlorkalium, das bei der Bereitung des chlorsauren Kali abfällt u. s. w. Die Fähigkeit aller dieser Salze, zur Alaunbildung beizutragen, beruht auf der Eigenschaft des Kali, allen anderen Basen die stärkere Säure (Schwefelsäure) zu entziehen. Das schwefelsaure Eisenoxydul oder Eisenoxyd, so wie der Gyps, das Bittersalz u. s. w. werden vom Chlorkalium zersetzt in entsprechende Chlorverbindungen verwandelt, wogegen das gebildete schwefelsaure Kali sich mit der schwefelsauren Thonerde zu Alaun verbindet. Von der Menge der fremden in der Lauge enthaltenen Salze hängt sonach die Menge von Chlorkalium ab, die man vortheilhaft zur Alaunbildung verwenden kann. Da die Chlorverbindungen der genannten Basen in Wasser sehr leicht, der Alaun dagegen schwer löslich ist, so kann auch eine Verunreinigung des letzteren mit den ersteren nicht stattfinden. Die ungefähre Menge der zur Alaunbildung nöthigen Kalisalze muss immer durch einen Vorversuch ausgemittelt werden. Bei Anwendung concentrirter Lösungen fällt der Alaun als weisses Pulver, Alaunmehl, sogleich heraus.

In der Technik leistet der Ammoniakalaun dieselben Dienste wie der Kalialaun. Wo schwefelsaures Ammoniak leicht zu haben ist, wird daher dieses statt des Kalisalzes zur Alaunbildung benützt, so z. B. in England, wo die vielen Gasfabriken das reichlichste Material dazu liefern. Ammoniakalaun.

Das aus der Lauge abgeschiedene Alaunmehl wird auf Körbe oder schief geneigte Flächen zum Abtropfen gebracht, dann mit kaltem Wasser gewaschen, endlich in kochendem Wasser gelöst, bis die Lösung das spec. Gew. 1·50 = 48—50° B. zeigt und zum Krystallisiren hingestellt. Wären die Krystalle nicht rein genug, so werden sie noch einmal umkrystallisirt.

Für die in neuerer Zeit mehrfach empfohlene Fabrikation des Alauns aus seinen Bestandtheilen sind folgende Verfahrungsweisen und Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile empfohlen worden. 37 Kilogr. gepulverter Thon (von 34 Proc. Thonerdegehalt) werden mit 40 Kilogr. Holzaschenlauge von 1·7 spec. Gew. oder in Ermanglung dieser mit 15 Kilogr. Pottasche von 50 Proc. Alkaligehalt vermischt zu einem Teig geknetet und daraus cylindrische Stücke von 200—300 Grammen Gewicht geformt, diese werden in einem Gypsofen ¼ Stunde bis zum Rothglühen erhitzt, dann zu einem Pulver zermahlen in einem Gefässe mit 75 Kilogr. Wasser vermischt und hierauf 48 Kilogr. Schwefelsäure von 66° B. zugesetzt. Hierauf fügt man das doppelte Gewicht von der Masse kochendes Wasser hinzu und seiht die Lauge ab. Beim Erkalten scheidet sich der Alaun entweder in Form von Krystallen oder, wenn man die Flüssigkeit in beständiger Bewegung erhielt, als Alaunmehl ab. Mohr gibt an, dass 136 Pfund Pfeifenthon, 70—80 Pfund Pottasche, 196 Pfund englische Schwefelsäure 474 Pfund Alaun liefern dürften. Darstellung des Alauns aus seinen Bestandtheilen.

Der Alaun krystallisirt in Octaedern, die mitunter an den Kanten und Ecken schwach abgestumpft sind, die Krystalle erreichen häufig eine ansehnliche Grösse und bilden Drusen, sie sind oft in der Richtung einer Axe parallel auf einander gehäuft; er reagirt schwach sauer und verwittert etwas an der Luft, daher sind auch die Alaunkrystalle, wie sie im Handel vorkommen, wie mehlig bestäubt und durchscheinend. In 18—20 Thln. kaltem, in weniger als seinem eigenen Gewichte heissem Wasser ist der Alaun löslich. Beim Erhitzen verliert der Alaun einen Theil seines Krystallwassers, das erst bei einer der Rothgluth nahen Temperatur völlig entweicht. Bei noch höherer Temperatur gibt die Thonerde ihre Schwefelsäure ab, so Eigenschaften

dass ein Gemenge von Thonerde und schwefelsaurem Kali als Rückstand bleibt.

Der Alaun besteht aus neutralem schwefelsauren Kali, neutraler schwefelsaurer Thonerde und 24 Aequiv. Krystallwasser $KOSO_3 + Al_2O_3\ 3\ SO_3 + 24$ aq.

Krystallformen. Der Alaun kommt auch in Würfeln krystallisirt vor, Loewel hat gefunden, dass der cubische Alaun ganz dieselbe Zusammensetzung wie der octaedrische Alaun habe, und dass ersterer beim Umkrystallisiren in letzteren übergehe, im Wasser sich vollständig auflöse und die Lösung selbst beim Kochen keine Thonerde abscheide. Die Bedingung zur Bildung von Würfeln fand Loewel in einem Zusatz von so viel Kali zur Alaunlösung als nothwendig ist, $1\frac{1}{3}$ Aequivalente von der Schwefelsäure zu neutralisiren, welche in der schwefelsauren Thonerde enthalten ist. Ist eine gewisse Menge von cubischem Alaun in einer solchen Flüssigkeit gebildet, so trübt sich die Lösung durch Ausscheidung von basisch-schwefelsaurer Thonerde. Loewel hat auch gefunden, dass der Alaun nicht verwittert, sondern dass der mehlige Beschlag von einer Absorption des Ammoniaks der Luft und der dadurch veranlassten Bildung von basischem Salze abhängig sei.

Reagentien auf Alaun, Die Gegenwart des Alauns in Lösungen wird durch den Nachweis seiner näheren Bestandtheile ausgemittelt. Gibt eine Probe mit Chlorbaryum versetzt einen selbst in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag (Schwefelsäure), erzeugt eine andere Probe mit Weinsäure einen krystallinischen und Ammoniak in einer dritten Probe einen gallertartigen Niederschlag, so hat man wohl allen Grund aus dem gleichzeitigen Vorkommen der drei Bestandtheile des Alauns auf dessen Gegenwart zu schliessen. Zu demselben Schluss ist man berechtigt, wenn eine mit Kali neutralisirte Probe der Lösung nach Zusatz einer Auflösung eines vegetabilischen Farbstoffes einen gefärbten Niederschlag erzeugt. Im festen Zustande deutet schon die Schwerlöslichkeit der Substanz in kaltem und die leichte Auflösbarkeit in warmem Wasser auf die wahrscheinliche Gegenwart des Alauns hin.

auf die Thonerde. Weitere specielle Reagentien, wodurch die Thonerde von allen übrigen Basen unterschieden werden kann, sind: Aetzkali oder Aetznatron, welche Thonerdehydrat aus den Lösungen fällen, aber im Ueberschusse zugesetzt den erzeugten Niederschlag wieder auflösen. Gibt man zu diesen alkalischen Lösungen Salmiak, so fällt neuerdings Thonerdehydrat heraus, es bildet sich nämlich auf Kosten

des Chlors im Salmiak, Chlorkalium oder Chlornatrium, Wasser und Ammoniak, die Thonerde ist in Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniaksalzen unlöslich und fällt daher als Hydrat nieder. Folgende Gleichung erklärt den Vorgang: $2\,HO + Al_2O_3 + KO + NH_4Cl = Al_2O_3\ 3\,HO + KCl + NH_3$. Hat man die eben angeführte Reaction vorgenommen, so kann man in allen Fällen von der Gegenwart der Thonerde sich überzeugt halten und sie nicht leicht mit einer anderen Base verwechseln, denn die Auflöslichkeit in Kali und die Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Salmiak kommt blos der Thonerde zu. Am chesten könnte man sie noch mit Zink verwechseln, weil die Thonerde wie das Zink durch Schwefelammonium weiss gefällt wird; indess eine nähere Prüfung des Niederschlages hebt bald jeden Zweifel. Das Schwefelzink löst sich in Kali nicht, das Thonerdehydrat, welches durch Schwefelammonium aus seinen Lösungen gefällt wird, ist dagegen in Kali löslich, ferner löst sich das Zinkoxyd in Ammoniak auf, in welchem die Thonerde so viel wie unlöslich ist.

Verwechslung mit Zink.

Die Reinheit des Alauns ist meist schon an seinem äusseren Ansehen zu erkennen; Spuren von Eisenoxyd enthält jeder Alaun, selbst der römische, welcher vorzüglich deshalb so sehr geschätzt wird, weil das Eisenoxyd, das er enthält, beim Auflösen als röthlicher Schlamm sich absetzt; in den reinsten Sorten des Alauns sind $\frac{2-12}{10.000}$ Eisen enthalten, man entdeckt diese Spuren sowohl durch Schwefelammonium, das in einer Probelösung, wenn nicht einen schwarzen Niederschlag, so doch eine grüne Färbung erzeugt. Häufig benützt man hierzu als Reagens das gelbe Blutlaugensalz, welches wenigstens nach einigem Stehen einen blauen Niederschlag erzeugt. Diese Reaction ist jedoch nicht sehr verlässlich, weil das gelbe Blutlaugensalz in Thonerdelösungen einen anfangs zwar weissen, aber bald sich grünenden und bläuenden Niederschlag hervorbringt. Eher wäre noch Galläpfeltinctur zu benützen, das zuverlässigste Mittel aber ist immer Schwefelammonium.

Verunreinigungen des Alauns mit Eisenoxyd,

Der Kalialaun ist häufig mit Ammoniakalaun verunreinigt, oder dieser wird jenem substituirt. Im Aeusseren unterscheiden sich diese beiden Alaune nicht von einander, doch löst sich der Ammoniakalaun im Wasser etwas leichter auf, am sichersten erkennt man den Ammoniakalaun an der Eigenschaft, beim Verreiben mit Kalilauge Ammoniak zu entwickeln, das sich schon durch den Geruch,

mit Ammoniakalaun.

aber auch durch die blaue Färbung eines nassen Streifens von rothem Lakmuspapier, das man über das Gemenge hält, kundgibt. Der Ammoniakalaun hinterlässt beim Erhitzen blos schwefelsaure und beim Glühen reine Thonerde, er ist daher zum nachfolgenden Präparate nicht verwendbar.

Verhalten des Alauns zu organischen Verbindungen.

Der Alaun zeigt zu manchen organischen und insbesondere zu den thierischen Substanzen ein eigenthümliches Verhalten, er coagulirt die Eiweisskörper und mehrere deren nächsten Abkömmlinge, den Knorpelleim, den Leim des elastischen Gewebes, überhaupt schützt er den Leim vor schneller Verderbniss. Man benützt ihn daher technisch, um Leim und Kleister haltbarer zu machen, ferner zum Klären von schmelzendem Talg und von trübem Wasser. Bei den Chinesen ist ein höchst geringer Zusatz von Alaun seit lange schon als das beste Klärungsmittel für trübes Wasser bekannt; die trübende Substanz scheidet sich insbesondere beim Erhitzen des Wassers in Form grosser Flocken aus. Verwerflich ist der Zusatz von Alaun zum Mehl, um ein lockeres Brot zu erhalten.

Alaunpräparate.

In der dubliner Pharmacopöe ist ein Cataplasma aluminis aufgenommen, das aus 1 Drachme Alaun mit dem Weissen von zwei Eiern ex tempore zu bereiten ist und mit Campherspiritus impraegnirt bei Decubitus besonders in Anwendung steht. Der Alaungeist der alten Pharmacologen, nach dem auch von homöopathischen Aerzten hie und da gefragt wird, ist Wasser, das mit schwefliger und Schwefelsäure impraegnirt ist, wie es bei der Destillation des Alauns erhalten wird.

Alaungeist.

---

36. Alumen ustum.

Gebrannter Alaun.

Alumen calcinatum seu spongiosum. Sulfas aluminae et lixivae anhyder.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Er stellt eine amorphe, sehr weisse, leichte, schwammige, schwach zusammenziehend schmeckende Masse dar. Ist er der Luft längere Zeit ausgesetzt, so löst er sich, nachdem er Feuchtigkeit angezogen hat, vollständig auf.

Er soll an einem trockenen Orte aufbewahrt werden.

Verwerflich ist ein zu stark gebrannter Alaun, der nebst dem Wasser auch einen Theil seiner Schwefelsäure abgegeben hat.

Tadellos gebrannter Alaun ist entwässerter Alaun. Der krystallisirte Alaun enthält 24 Aequivalente Krystallwasser = 45·5 Proc., er fängt bei 92° zu schmelzen an und verliert, wenn er dieser Temperatur ausgesetzt ist, immer mehr Wasser, wobei er stets dickflüssiger wird und sich endlich in eine zähe Masse verwandelt, er enthält hierbei noch 14 Aeq. Wasser, 33 Proc.; bei weiterem Erhitzen verwandelt er sich unter Aufblähen in eine poröse Masse, die bei ungefähr 300° ihr sämmtliches Wasser abgegeben hat. Erläuterungen

Das Glühen selbst nimmt man in unglasirten geräumigen Thontöpfen vor, die in einen Windofen gesetzt und anfangs mässig, nach und nach aber immer mehr erhitzt werden. Je langsamer anfänglich erhitzt wurde, eine desto porösere Masse wird erhalten; immer ist ein mehrstündiges Feuer erforderlich, um sämmtlichen Wassergehalt zu entfernen. Weiter als zur Glühhitze darf jedoch die Temperatur nicht gebracht werden, indem dabei der Alaun dann Schwefelsäure verlieren würde. Darstellung

Der gebrannte Alaun soll sich mit Wasser befeuchtet nach einiger Zeit im Wasser vollständig auflösen (sonst wäre er zu stark gebrannt), und nach dem Erkalten fast geschmacklos sein, er darf in einem Glaskölbchen erhitzt keine Wasserdämpfe entwickeln (er wäre nicht vollständig ausgebrannt) und soll auf feuchtes blaues Lakmuspapier noch deutlich sauer reagiren. Da er aus der Luft nach längerem Liegen wieder Wasser anzieht, so muss er in gut verschlossenen Gläsern bewahrt werden. Kriterien seiner Güte.

---

37. Ammoniacum.

Ammoniakgummi.

Gummi Ammoniacum.

Das Gummiharz von im Oriente wachsenden, noch nicht näher bekannten Umbelliferen stellt undurchsichtige Klumpen oder Körner dar, welche aussen gelb, innen weiss, fettglänzend, hartbrüchig sind, in der Wärme erweichen, schwer und nur bei niederer Tem-

peratur sich pulvern lassen, einen eigenthümlichen Geruch und einen widerlich scharfen Geschmack besitzen.

Mit geruchlosen schwärzlichen Körnern vermischte Waare ist nicht zulässig.

Handelssorten. Der eingetrocknete Milchsaft einer noch nicht mit Sicherheit bestimmten Umbellifere (Dorema Ammoniacum?) liefert das Ammoniakgummi, welches im Handel in zwei Sorten vorkommt. Das

Ammoniakgummi in Körnern. Gummi Ammoniacum in granis seu lacrymis gilt als die beste Sorte. Sie besteht aus erbsen- bis wallnussgrossen rundlichen Körnern, theils lose, theils in grössere oder kleinere Klumpen zusammengebacken, aussen von blassgelber, zuweilen auch röthlicher oder bräunlich gelber Farbe, wachsglänzend, im Innern weisslich wie gemeiner Opal, an den Kanten schwach durchscheinend, von flach muschligem oder glänzendem Bruche. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Körner ziemlich hartbrüchig, in der Handwärme erweichen sie wie Wachs und werden klebend.

Ammoniakgummi in Kuchen. Die zweite Sorte stellt das Gummi ammoniacum in placentis seu in massis dar. Es sind zum Theil pfundschwere und schwerere Stücke aus zusammengebackenen Körnern bestehend, von dunklerer braungelber Färbung, weicher als die vorige Sorte, oft schmierig oder stark klebend, mit allerlei Unreinigkeiten, insbesondere Samen, Sand und Stengeln untermengt. Je mehr weisse Körner die Masse enthält, desto besser ist sie, häufig bestehen die Klumpen fast nur aus hirsekorngrossen Körnern.

Eigenschaften. Das Ammoniakgummi riecht eigenthümlich wie ein Gemisch aus Bibergeil und Knoblauch besonders stark beim Erhitzen, schmeckt weniger scharf wie Galbanum, aber stark und widerlich bitter. Wasser löst es zum Theil zu einer milchigen Flüssigkeit, mit demselben destillirt erhält man eine geringe Menge ätherisches Oel; Hagen erhielt von 32 Unzen Ammoniakgummi 1 Drachme ätherisches Oel von gelber Farbe, penetrantem widerlichen Geruch, und einem anfangs milden, hinterher aber ekelhaft bitterem Geschmack. Beim Erhitzen des Ammoniakgummi an der Luft verbrennt es mit russender Flamme und lässt nach dem Glühen eine geringe Menge Asche, aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kali, Thonerde und Spuren von Eisenoxyd bestehend, wenn anders eine reinere Sorte dieser Prüfung unterzogen wird.

Die vorwaltenden Bestandtheile des Ammoniakgummi sind Harz und Gummi; die Menge des ersteren beträgt in den besseren Sorten 70—72, die des letzteren 18—22 Procent. Weingeist löst ungefähr 75 Proc. auf, die klare Lösung hat eine gelbbraune Farbe, und hinterlässt nach Entfernung des Alcohols einen Rückstand, der mit Aether behandelt sich zum grösseren Theile löst, sich somit in zwei Harze zerlegen lässt. Der gummige Bestandtheil ist rothgelb, durchsichtig, spröde, von schwach bitterem Geschmack, in Wasser mit Zurücklassung weniger weisser Flocken vollkommen löslich. Das im Aether lösliche Harz ist gelbbraun, leicht zerreiblich, löst sich in Terpentin- und in Olivenöl auf, und verhält sich in jeder Rücksicht wie ein gewöhnliches Harz. Chemische Bestandtheile.

Seit einigen Jahren ist auch ein afrikanisches Ammoniakgummi von Ferula tingitana bekannt geworden; es besteht aus einer hellbräunlichen und aus einer gelblich weissen Schichte. Im Innern dieser letzteren und an der Berührungsstelle beider Schichten zeigen sich schmutzig bläuliche Stellen. Es ist weicher als persisches Ammoniakgummi, erweicht leichter und klebt fest an die Finger; es riecht schwächer aber feiner, nicht widrig, benzoeartig, beim Erhitzen entwickelt es einen süsslichen, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Es schmeckt weniger scharf, entfernt dem persischen gleichend, nicht bitter, sondern schleimig harzartig. Afrikanisches Ammoniakgummi.

Die Güte dieser Drogue ist nach ihrer Reinheit, der hellen Farbe der Körner und nach dem eigenthümlichen Geruch und Geschmack zu beurtheilen. Ein schmieriges, dunkelbraunes, mit Unreinigkeiten, Sand u. dgl. vermengtes ist zu verwerfen. Kriterien der Güte.

Man gibt an, dass das Ammoniakgummi künstlich nachgebildet werde, indem eine Mischung von Gummi mit weissem Harz, Sand, Sägespähnen u. dgl. durch Anfeuchten mit Branntwein in Leinenbeuteln warm zusammengepresst wird. Es scheint nicht, dass ein so roher Betrug wirklich vorgekommen ist. Ein gutes Ammoniakgummi erkennt man daran, dass eine Probe sich in Essigsäure mit Hinterlassung eines ganz unbedeutenden Rückstandes auflöst; grössere Beimengungen von Sand u. dgl. entdecken sich bei solcher Behandlung schneller, als durch das Einäschern einer Probe. Verfälschungen

Die meisten Pharmacopöen schreiben noch ein Gummi ammoniacum depuratum vor, das durch Pulvern des käuflichen bei der Winterkälte und Aussieben, oder nach der neuesten londoner Pharmacopöe durch Auskochen in Wasser, Abseihen und Eindampfen dargestellt wird. Die bessere Sorte bedarf diese Behandlung nicht, es genügt das Auslesen etwa anhaftender fremdartiger Theile. Zum Officinelle Sorten

inneren Gebrauche soll das Gummi ammoniacum in lacrymis in Anwendung kommen, für Pflaster reicht auch die andere Sorte aus, wenn man keine sehr verunreinigte wählt.

---

† 38. Ammonia pura liquida.

Aetzammoniak.

***Spiritus salis ammoniaci causticus. Liquor Ammonii caustici* (Salmiakgeist).**

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es sei wasserhell, farblos, von durchdringendem ammoniakalischen Geruch und scharfem, ätzendem Geschmack, vollständig flüchtig, vom spec. Gew. 0·960.

Es soll von Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Metallen und von brenzlichen Stoffen frei sein.

Es enthält in 100 Gewichtstheilen 10 Theile reines Ammoniak.

Der Salmiakgeist, Ammoniakflüssigkeit, wird gegenwärtig für den technischen Bedarf in einer Menge und Reinheit erzeugt, dass derselbe für den pharmaceutischen Gebrauch vollkommen genügt. Die verhältnissmässig geringe Menge Aetzammoniak, die in Apotheken verbraucht wird, verlohnt nicht die Beischaffung besonderer Destillirgefässe aus Eisen, und die Anwendung von Glasgefässen, welche fast nach jedesmaligem Gebrauche verloren gehen, vertheuert das Präparat so sehr, dass gegenüber der gleich guten Qualität der Handelswaare gar kein Grund vorliegt, warum der Apotheker mit der Darstellung eines Präparates beschwert werden sollte, das er ohnehin schon seit Jahren gewohnt ist, aus dem Handel zu beziehen.

Darstellung des Aetzammoniaks aus Salmiak und Kalk.

Als Material zur Darstellung des Ammoniaks dient ein Gemenge von Salmiak und Kalk. Der chemische Prozess, der hierbei stattfindet, besteht darin, dass der Kalk aus dem Salmiak, welcher die Bestandtheile von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure enthält, Ammoniak frei macht, indem er selbst seinen Sauerstoff an 1 Aeq. Wasserstoff des Salmiaks zur Bildung von Wasser abgibt, dafür 1 Aeq. Chlor aufnimmt und sich in Chlorcalcium verwandelt. NH_4Cl (Salmiak) + CaO (Kalk) geben = NH_3 (Ammo-

niak) HO (Wasser) und CaCl (Chlorcalcium); hat man überschüssigen Kalk angewendet, so tritt dieser zum Theil mit dem Chlorcalcium in Verbindung.

Relative Mengen.

Der Theorie zufolge erfordert 1 Aeq. Salmiak (53·46) 1 Aeq. Kalk (28·5) zur Zersetzung, somit 100 Theile des ersteren 53·3 Theile vom letzteren. Dieses Verhältniss stellt sich jedoch praktisch als höchst ungenügend heraus, es wird bei weitem nicht aller Salmiak zersetzt, indem sich derselbe bei der höheren Temperatur, die zur Zersetzung erfordert wird, durch Sublimation der Einwirkung des Kalks entzieht; man hat aus diesem Grunde in früherer Zeit empfohlen, das Gemisch von Salmiak und Kalk mit einer Schichte von Kalkpulver zu bedecken, damit die durchstreichenden Salmiakdämpfe hierdurch zersetzt würden. Es ist jedoch auch dieses Hilfsmittel ungenügend.

Zusatz von Wasser

Als vortheilhafter hat es sich herausgestellt, die Substanzen bei Gegenwart von Wasser auf einander einwirken zu lassen, da in Folge der Verflüssigung des einen Bestandtheils eine innigere Berührung und Wechselwirkung mit dem anderen begünstigt wird. Die Menge des Wassers hat jedoch auch wieder ihre praktischen Grenzen, ein zu dünnflüssiges Gemische schäumt so stark, dass selbst in sehr geräumigen Gefässen die Destillation nicht ohne Störung und Unterbrechung durchgeführt werden kann. Ein weiterer Uebelstand besteht darin, dass in einem sehr dünnflüssigen Gemische die Zersetzung des Salmiaks durch den Kalk ungenügend erfolgt und eine grosse Wassermenge verdampft werden muss, bis dass eine vollständigere Zerlegung stattfindet. Erfahrungsmässig stellt es sich heraus, dass es am besten ist nur so viel Wasser anzuwenden, dass die Masse eben anfängt breiig zu werden (aufs höchste eine dem angewandten Salmiak gleiche Gewichtsmenge).

Vom Kalk selbst wird weit über die stöchiometrisch berechnete Menge erfordert. Das Chlorcalcium bildet nämlich bei Gegenwart von Wasser mit etwa vorhandenem Kalk eine basische Verbindung, die 3 Aeq. Kalk und 16 Aeq. Wasser enthält; der an das Chlorcalcium gebundene Kalk verhält sich aber gegenüber dem Salmiak unwirksam, es wird daher ein noch grösserer Ueberschuss, als zur Bildung dieser Verbindung nöthig ist, erfordert. Als bestes Gemisch empfehlen sich 4 Theile Salmiak auf 5 Theile Aetzkalk. Man löscht diesen zunächst mit Wasser, damit er zu Kalkhydrat zerfalle, mengt diesem den grob zerkleinerten Salmiak zu, trägt das Gemisch in das Destillirgefäss ein,

und setzt dann so viel Wasser noch hinzu, als nöthig ist, um die Masse in einen dicken Brei zu verwandeln.

Destillirapparate. Als Destillirgefässe wendet man bei der Bereitung des Ammoniaks im Kleinen Glasretorten oder Ballons, beim fabriksmässigen Betriebe dagegen eiserne Gefässe von verschiedener Form an, selbst kupferne Destillirblasen, deren weitere Oeffnung mit einem gut schliessenden Deckel versehen und in deren etwa seitlich befindliche Tubulatur ein Gasentbindungsrohr luftdicht eingepasst wird, sind dazu verwendbar. Bei einem trockenen Gemenge von Salmiak und Kalk gehen Glasgefässe auf offenem Feuer jedesmal zu Grunde, eher vertragen sie die Einwirkung der Hitze, wenn der Inhalt des Gefässes breiförmig ist; immer wird man besser thun, bei Anwendung von Glasgefässen die Destillation aus einer Sandkapelle durchzuführen, weniger um das Gefäss zu retten, welches bei der nachfolgenden Reinigung meist geopfert werden muss, als um einem Bersten desselben noch vor beendeter Operation vorzubeugen. Das basische Chlorcalcium setzt sich an die Glaswände gewöhnlich so fest an, dass dessen Entfernung nur durch wiederholtes Auswaschen und zuletzt nur unter Anwendung von Salzsäure gelingt, dabei hat das Glas gewöhnlich schon so viel gelitten, dass dasselbe einen wiederholten Gebrauch nicht aushält. Hat man die Absicht Ammoniak öfter und in nicht zu unbedeutender Menge darzustellen, so wird man aus ökonomischen Gründen die Anschaffung eines eisernen Destillirapparates kaum umgehen können, da nebst der Schonung des Gefässes zugleich auch viel weniger Brennmaterial verbraucht wird.

Das bei der Zersetzung des Salmiaks durch den Kalk entwickelte Ammoniakgas wird selbst bei dem fabriksmässigen Betriebe nicht unmittelbar in das Wasser geleitet, welches zur Aufnahme des Gases bestimmt ist, sondern man lässt letzteres zuerst durch eine Waschflasche gehen, um die etwa mechanisch aus dem Entwicklungsgefässe durch den Gasstrom fortgerissenen Kalk- und Salmiakpartikelchen zurückzuhalten.

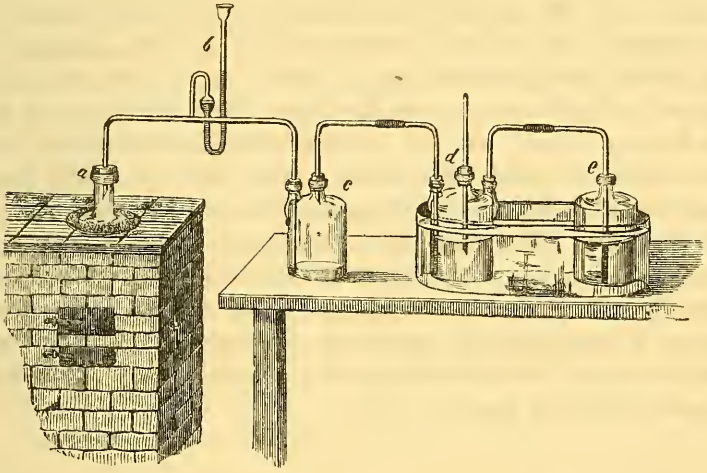
Zweckmässigste Zusammensetzg. derselben. Eine passende Zusammenstellung von Apparaten geben die Figg. 18. und 19.

Fig. 18. *a* ist ein Glasballon, der die Mischung von Salmiak und Kalk enthält, und dessen Hals mit einem dichten weichen Kork verschlossen ist, welcher das Welter'sche Verbindungsrohr *b* enthält, das mit seinem längeren Schenkel in die Waschflasche *c* mündet. Mit dieser stehen durch die zweischenklichten Röhren die Woulf'schen

Flaschen *d* und *e* in luftdichter Verbindung, welche zur Absorption des Ammoniakgases die entsprechende Menge Wasser enthalten und in einer Kühlwanne stehen, welche von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser gespeist wird. Die Welter'sche Sicherheitsröhre enthält so viel Quecksilber, als die Kugel der Trichterröhre leicht aufnehmen kann.

Sicherheitsröhre

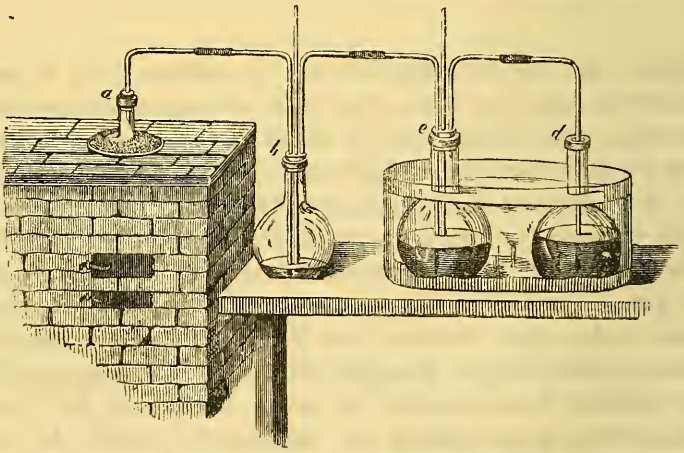
Fig. 18.



Dadurch wird die Communication mit der äusseren Luft in so lange aufgehoben, als der Druck der Gase im Entwicklungsgefässe dem Luftdrucke das Gleichgewicht zu halten vermag; wird der Druck der Gase im Entwicklungsgefässe grösser als der äussere Luftdruck, was bei zu stürmischer Entwicklung des Ammoniaks erfolgen könnte, so bricht sich das Gas durch das Quecksilber, das es vor sich herdrängt, Bahn, bis wieder das Gleichgewicht hergestellt ist. Nimmt dagegen der Druck im Entbindungsgefässe ab, was zu Ende der Operation erfolgt, indem alles Ammoniak vom Wasser der Vorlagen aufgenommen wurde, wodurch in der Waschflasche und im Entbindungsgefässe ein luftverdünnter Raum entsteht, so dringt die äussere Luft durch die Trichterröhre in den Apparat ein, und verhütet solcher Art das Zurücksaugen des Waschwassers in das fast noch glühend heisse Entbindungsgefäss, was eine gewaltsame Berstung des letzteren zur Folge hätte. Da aber in der Woulf'schen Flasche *d* gleichfalls ein luftleerer Raum entsteht, wenn sie mehr Wasser enthält, als gerade zur Ab-

sorption des Ammoniaks erforderlich ist (was während der Operation in so lange stattfindet, bis ihr Wasser mit Ammoniakgas gesättigt ist) und da hierdurch ein Zurücktreten des Wassers aus der folgenden Flasche stattfinden würde, so muss auch diesem Uebelstande durch eine Vorrichtung begegnet werden. Die im mittleren Flaschenhalse befindliche gerade Röhre, die nahe unter dem Wasserspiegel endet, entspricht dieser Anforderung. Da sie ins Wasser der Flasche eintaucht, so ist für den Fall, wo der Druck in der Flasche dem äusseren Luftdrucke gleich ist, die Communication mit der Luft abgesperrt, und das Niveau der Flüssigkeit in der Röhre ist mit dem Flüssigkeitsspiegel in der Flasche von gleicher Höhe. Wird der Druck im Innern der Flasche grösser, was bei zu stürmischer Gasentwicklung der Fall sein könnte, so erhebt sich zuerst das Niveau in der Röhre und bei noch stärkerem Drucke tritt durch dieselbe so lange das Wasser aus, bis die Röhre nicht mehr in die Flüssigkeit eintaucht und so den ungehinderten Aus- und Eintritt der Luft gestattet; ist endlich der Druck im Innern der Flasche kleiner als der Luftdruck, so sinkt das Niveau in der Röhre und zuletzt tritt durch sie die Luft in die Flasche früher ein, als das Zurücksaugen von Flüssigkeit aus der folgenden Flasche stattfinden kann.

Fig. 19.



Ganz dieselben Dienste leistet der Fig. 19. dargestellte Apparat. Die kostspielige und zugleich leicht zerbrechliche Welter'sche Sicherheitsröhre ist zum Theil durch die an beiden Enden offene gerade Röhre der Waschflasche *b*, zum Theil durch das Kautschuckröhrchen, welches das aus dem Entbindungs-

gefäss in die Waschflasche führende zweischenklichte, aber an seinem horizontalen Theil abgeschnittene Rohr zusammenhält. Bei stärkerem Drucke bricht sich das übermässig entwickelte Gas durch das gerade Rohr Bahn, bei schwächerem Drucke tritt durch dasselbe die äussere Luft in die Waschflasche und verhütet dadurch das Zurücktreten des Inhaltes von dem Absorptionsgefässe in die Waschflasche. Dem Zurücksteigen des Waschwassers in das Entbindungsgefäss begegnet man schnell und leicht dadurch, dass man das Kautschuckröhrchen von dem einen Schenkel der Verbindungsröhre abzieht. Um hierbei die Adhaesion des Kautschucks an dem Glase zu verhüten, benetzt man das Ende des Kautschuckröhrchens mit einem Tropfen Wasser so, dass sich dieses an der Glasröhre ansetzen kann. Durch sanftes Drehen löst sich das Kautschuckröhrchen mit Leichtigkeit ab. Die durchschnittenen Schenkel der Verbindungsröhren müssen vollkommen eben sein und gut aneinander passen, so dass sie das Kautschuckröhrchen enge zusammenhalten kann.

Luftdichte Verbindung der einzelnen Bestandtheile des Apparates.

Wichtig ist noch bei der Ammoniakbereitung eine völlig luftdichte Verbindung der einzelnen Bestandtheile des Apparates untereinander. Der in den Hals des Entwicklungsgefässes eingepasste Pfropf muss vor allem mit besonderer Sorgfalt ausgewählt werden, selbst ein wenig poröser Kork wird, wenn er noch so weich geknetet und fest eingepasst ist, vom Ammoniakgase nach und nach durchdrungen. So wenig bei Destillationen von Flüssigkeiten eine besondere Lutirung der Pfröpfe nothwendig ist, so unentbehrlich wird sie, wenn aus Destillirgefässen mit weitem Halse Gase entwickelt werden. Die passendste Lutirung bei dem Apparate zur Ammoniakbereitung geschieht mit einem steifen Teig aus Mandelkleien und Stärkekleister; einen weniger zuverlässigen Verschluss gibt ein Oelkitt. Hat man Kautschuckpfropfen, so kann man des Kittes entbehren. Ein Verbinden der Pfröpfe mit feuchter Thierblase ist nur dann nöthig, wenn die Halsöffnungen der Gefässe nicht gleich weit, sondern conisch sind, da im letzteren Falle durch einen stärkeren Druck viel leichter der Pfropf hinausgepresst werden kann. — Das letzte Absorptionsgefäss ist mit dem Pfropfe nicht fest verschlossen, sondern nur lose bedeckt, um allerdings das Hineinfallen von Unreinigkeiten abzuhalten, aber doch der im Apparate enthaltenen Luft ungehinderten Austritt zu verschaffen. —

Wassermenge in den Vorlagen

Die Wassermenge, welche in die Absorptionsgefässe gegeben werden soll, hängt von der Menge des angewandten Salmiaks und der beabsichtigten Stärke des Präparates ab. Bei 10^0 absorbirt Wasser nahe die Hälfte von seinem Gewichte Ammoniakgas. Ein Salmiakgeist, der schon bei 17^0 siedet, zeigt das spec. Gew. 0·88 und enthält zwischen 27—29 Proc. Ammoniak. Eine so starke Con-

centration ist aber für die gewöhnlichen Bedürfnisse zu gross; man reicht in pharmaceutischen und chemischen Laboratorien mit einer Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Gehalt, wie sie die österreichische Pharmacopöe vorschreibt, ganz gut aus. 4 Gwthle. Salmiak liefern 1·27 Gwthl. Ammoniak und diese fordern mit Rücksicht auf den Verlust, der theils durch die Anwendung einer Waschflasche, theils durch die nicht völlig zu Ende geführte Zersetzung an Ammoniak erwächst, mindestens 10 (nach der Berechnung 11·43) Gwthle. Wasser. Diese Wassermenge vertheilt man in die Absorptionsgefässe in der Weise, dass man in die erste Flasche eine dem Gewichte des angewandten Salmiaks gleiche Gewichtsmenge Wasser gibt, und den Rest in die zweite Flasche einträgt. Die Ammoniakflüssigkeit der ersten Flasche erlangt bei dieser Vertheilung das spec. Gew. 0·915—925, also einen Ammoniakgehalt von ungefähr 22—19 Proc. Wäre die Ausbeute an Ammoniak nicht völlig entsprechend gewesen, so lässt sich der Ausfall leicht dadurch decken, dass man von der Ammoniakflüssigkeit der zweiten Flasche nur so viel zu der der ersten Flasche zusetzt, als nöthig ist, um das geforderte spec. Gewicht zu erhalten. Da das Ammoniak das Volumen des Absorptionswassers bedeutend vermehrt, so müssen geräumige Vorlagen in Anwendung kommen.

Regulirung des Feuers.

Die Entwicklung des Ammoniakgases selbst geht besonders in metallenen Destillirgefässen und bei Zusatz von einer entsprechenden Wassermenge zum Gemische bei ganz mässiger Wärme vor sich; den guten Gang der Operation kann man am besten aus der mehr oder minder raschen Aufeinanderfolge der Gasblasen erkennen, wie sie die Waschflasche passiren. Nur anfangs bildet sich ein grossblasiger Schaum im Destillirgefässe, hat man nicht zu viel Wasser genommen, so ist kein Uebersteigen zu besorgen. Folgen in der Waschflasche die Gasblasen langsamer aufeinander, so muss man besonders dann, wenn kein Sicherheitsrohr im Entbindungsgefässe angebracht ist, besonders auf ein etwa stattfindendes Zurücksaugen des Waschwassers sein Augenmerk richten, um noch zu rechter Zeit den Apparat lüften zu können, übrigens ist die Gefahr einer hierdurch bewirkten Explosion bei Anwendung eines breiartigen Gemisches bei weitem nicht so gross, als wenn der Salmiak und Kalk im trockenen Zustande der Erhitzung unterworfen werden, weil im ersteren Falle die Temperatur des Gemisches bei weitem nicht den hohen Grad wie im letzteren Falle erreicht.

Hat man zu viel Wasser dem Gemische zugesetzt, so kann

während der Destillation eine theilweise Entleerung der Waschflasche nöthig werden. Man bewirkt diese am leichtesten in der Weise, dass man an das äussere Ende der Sicherheitsröhre eine heberförmig gebogene Röhre mittelst eines Kautschuckröhrchens ansetzt, und dagegen das Kautschuckröhrchen, welches die Schenkel der folgenden Verbindungsröhre zusammenhält, nach dem Voneinanderziehen der Schenkelenden drückt, um dem Ammoniakgas den Austritt zu hemmen. Der hierdurch in der Waschflasche verstärkte Druck presst die Flüssigkeit durch die Sicherheitsröhre aus. Man lässt sie abfliessen bis die Sicherheitsröhre eben nur bis unter das Niveau der Flüssigkeit taucht. Entleerung der Waschflüssigkeit.

Die Ammoniakflüssigkeit ist farblos, wasserhell, von eigenthümlich stechendem, urinösem Geruch und laugenhaftem Geschmack, sie wirkt ätzend auf die thierische Haut und zieht bei längerer Einwirkung auf dieselbe Blasen, auf rothes Lackmuspapier reagirt es vorübergehend alkalisch, sie siedet bei einer niederern Temperatur als das Wasser und entlässt dabei das Ammoniak, so dass bei länger anhaltendem Kochen nur mehr Wasser zurückbleibt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur entweicht aus der Ammoniakflüssigkeit Ammoniak, daher ihr starker Geruch und die Bildung von Nebeln bei Annäherung einer flüchtigen Säure. Aus der Luft nimmt sie Kohlensäure jedoch nur bei längerer Berührung auf. Die sehr concentrirte Ammoniakflüssigkeit gefriert bei einer Temperatur von — 38 bis 41° zu biegsamen Nadeln oder zu einer gallertartigen Masse, und wird dabei fast geruchlos. Das spec. Gewicht der Ammoniakflüssigkeit ist desto geringer, je concentrirter sie ist. Tabellen über die Beziehungen des spec. Gewichtes und den Ammoniakgehalt sind von mehreren Chemikern theils auf Versuche, theils auf Rechnung gestützt entworfen worden. Eigenschaften.

Nach Dalton entspricht			Nach Davy entspricht		Nach Ure entspricht (bei 15—16° C.?)	
Spec. Gew.	Ammon.-procente	Siedepunkt	Spec. Gew.	Ammoniak-procente	Spec. Gew.	Ammoniak-procente
0·85	35·3	— 4°	0·8750	32·3 *	0·8914	27·940
0·86	32·6	+ 3·5	0 8857	29·25	0·8937	27·633
0·87	29 9	+ 10	0·9000	26	0·8967	27·038
0·88	27·3	17	0·9054	25·37 *	0·8983	26·751
0·89	24·7	23	0·9166	22·07	0·9000	26·500
0·90	22·2	30	0·9255	19·54	0·9045	25·175
0·91	19·8	37	0·9326	17·52	0·9090	23·850
0·92	17 4	44	0·9385	15·88	0·9133	22·525

Nach Dalton entspricht			Nach Davy entspricht		Nach Ure entspricht (bei 15 — 16° C.?)	
Spec. Gew.	Ammon.-procente	Siedepunkt	Spec. Gew.	Ammoniak-procente	Spec. Gew.	Ammoniak-procente
0·93	15·1	50	0·9435	14·53	0·9177	21·200
0·94	12·8	57	0·9476	13·46	0·9227	19·875
0·95	10·5	63	0·9513	12·40	0·9275	18·550
0·96	8·3	70	0·9545	11·56	0·9320	17·225
0·97	6·2	79	0·9573	10·82	0·9363	15·900
0·98	4·1	87	0·9597	10·17	0·9410	14·575
0·99	2	92	0·9616	9·6	0·9455	13·250
			0·9692	9·5 *	0·9510	11·925
			0·9713	7·17	0·9564	10·600
			Die mit * bezeichneten		0·9614	9·275
			Zahlen sind durch den Ver-		0·9662	7·950
			such gefunden.		0·9716	6·625
					0·9768	5·500
					0·9828	3·975
					0·9887	2·650
					0·9945	1·325

Die ausführlichste Tabelle ist die von J. Otto entworfene; sie bezieht sich auf die Temperatur von 16° C. (12·8° R.) und bewegt sich vorzüglich in jenen Stärkegraden, die in chemischen Laboratorien am gewöhnlichsten vorkommen.

Spec. Gew.	Proc. Ammon.	Spec. Gew.	Proc. Ammon.	Spec. Gew.	Proc. Ammon.	Spec. Gew.	Proc. Ammon.
0·9517	12·000	0·9583	10·250	0·9654	8·375	0·9726	6·500
0·9521	11·875	0·9588	10·125	0·9659	8·250	0·9730	6·375
0·9526	11·750	0·9593	10·000	0·9664	8·125	0·9735	6·250
0·9531	11·625	0·9597	9·875	0·9669	8·000	0·9740	6·125
0·9536	11·500	0·9602	9·750	0·9673	7·875	0·9745	6·000
0·9540	11·375	0·9607	9·625	0·9678	7·750	0·9749	5·875
0·9545	11·250	0·9612	9·500	0·9683	7·625	0·9754	5·750
0·9550	11·125	0·9616	9·375	0·9688	7·500	0·9759	5·625
0·9555	11·000	0·9621	9·250	0·9692	7·375	0·9764	5·500
0·9556	10·950	0·9626	9·125	0·9697	7·250	0·9768	5·375
0·9559	10·875	0·9631	9·000	0·9702	7·125	0·9773	5·250
0·9564	10·750	0·9636	8·875	0·9707	7·000	0·9778	5·125
0·9569	10·625	0·9641	8·750	0·9711	6·875	0·9783	5·000
0·9574	10·500	0·9645	8·625	0·9716	6·750		
0·9578	10·375	0·9650	8·500	0·9721	6·625		

Bestimmung der Wassermenge für Aetzammoniak von bestimmtem Gehalt.

Mittelst dieser Tabellen lässt sich ganz leicht sowohl die Wassermenge berechnen, die erfordert wird, um eine concentrirtere Ammoniakflüssigkeit auf einen minderen Gehalt zu bringen, als auch die relativen Mengen von zwei Ammoniakflüssigkeiten bestimmen,

die einen verschiedenen Stärkegrad zeigen und durch Vermischung eine Ammoniakflüssigkeit von bestimmtem Gehalte liefern sollen. Die Art, wie die erstere dieser Berechnungen auszuführen, ist bereits im Vorigen insbesondere pag. 75 und pag. 109 ausführlicher angedeutet. Die Ausmittlung der relativen Mengen von zwei in ihrem spec. Gew. verschiedenen Ammoniakflüssigkeiten, welche durch Zusammenmischen auf einen bestimmten Gehalt gebracht werden sollen, geschieht eben so einfach auf folgende Art. Man ermittelt zunächst nach einer der obigen Tabellen den dem bekannten spec. Gew. entsprechenden Procentengehalt und bestimmt dann die Unterschiede von dem Procentengehalt der darzustellenden Ammoniakflüssigkeit durch einfache Subtraction. Die hierbei gefundenen Reste verhalten sich umgekehrt wie die zur Vermischung erforderlichen Gewichtsmengen. Hätte man z. B. 8 Pfund einer Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0·9177 und einer zweiten vom spec. Gew. 0·9768 zu vermischen und dabei das spec. Gew. 0·9564 herzustellen, so zeigt die Tabelle von Ure, dass der ersten Ammoniakflüssigkeit ein Procentengehalt von 21·20, der zweiten dagegen der Procentengehalt 5·50 und der darzustellenden Ammoniakflüssigkeit ein Gehalt von 10·60 entsprechen. Die erste Ammoniakflüssigkeit enthält um 10·6 % zu viel, die zweite dagegen um 5·1 % zu wenig Ammoniak; es verhält sich sonach $10{\cdot}6 : 5{\cdot}1 = x : 8 = 16{\cdot}62$. Es müssen sonach die gegebenen 8 Pfund des concentrirteren Ammoniaks mit 16·62 Pfund des verdünnten Ammoniaks gemischt werden, um 24·62 Pfund Ammoniak vom Procentengehalte 10·6 zu bekommen.

Kriterien der Reinheit.

Die Ammoniakflüssigkeit soll farblos, wasserhell sein, das spec. Gew. 0·960 besitzen, ohne Rückstand verdampfen (Salze), nach der Neutralisation mit Salzsäure keinen empyreumatischen Geruch besitzen, Kalkwasser nicht trüben (Kohlensäure), nach der Neutralisation mit Salpetersäure weder durch Silber- (Chlor) noch durch Barytlösungen (Schwefelsäure) gefällt werden, mit Kleesäure versetzt keinen Niederschlag (Kalk) erzeugen, und nach dem Ansäuren mit Salzsäure weder mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag (von Blei oder Kupfer), noch einen braunen (von Zinn, das aus metallenen Destillirgefässen in das Ammoniak übergegangen wäre) hervorbringen, und auch nach Abstumpfung der Salzsäure mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium keine grüne Färbung oder gar eine schwarze Fällung (von Eisen) geben. Eine allfällige Herabsetzung des spec. Gew. eines zu wässerigen Ammoniaks durch Zusatz von Weingeist, würde schon durch den schwächeren

ammoniakalischen Geruch angedeutet und bei vorsichtigem Destilliren, wobei zuerst das Ammoniak abdunstet und dann ein brennbares Destillat nachfolgt, mit Bestimmtheit erkannt werden. Um bei einer solchen fractionirten Destillation das Wasser in grösserer Menge im Destillirgefässe zurückzuhalten, kann man die zur Destillation bestimmte Probe der Ammoniakflüssigkeit mit einem im Wasser leicht löslichen Salze, etwa mit kohlensaurem Kali, oder auch mit Kochsalz oder Chlorcalcium sättigen, und dann erst der Destillation unterziehen, wobei der Weingeist im concentrirteren Zustande erhalten wird.

Reagentien auf Ammoniak.

Die Anwesenheit des freien Ammoniaks in Flüssigkeiten lässt sich in der Regel schon an dem penetranten eigenthümlichen Geruche erkennen, als weitere Mittel dienen rothes feuchtes Lakmuspapier und Salz- oder Essigsäure. Erwärmt man eine Probe der Flüssigkeit, in welcher man die Anwesenheit von Ammoniak vermuthet, in einem Proberöhrchen und hält man in dessen Oeffnung einen schmalen angefeuchteten Streifen rothen Lakmuspapiers mit der Vorsicht, dass derselbe die Wandungen des Röhrchens nicht berührt, so färbt er sich durch die entweichenden Dämpfe augenblicklich blau, nach dem Trocknen aber nimmt er wieder seine ursprüngliche rothe Farbe an. Hält man auf dieselbe Weise in die Oeffnung des Proberöhrchens einen mit Essig- oder verdünnter Salzsäure benetzten Glasstab, so bilden sich sogleich um denselben weisse Nebel von essigsaurem Ammoniak oder Salmiak. Ist das Ammoniak nicht im freien Zustande, sondern in Verbindung mit Säuren, so muss es, um dessen Gegenwart zu entdecken, vorher durch eine stärkere Base, also durch Kali oder Natronlauge, oder auch durch Zusatz von Kalk frei gemacht werden, um die erwähnten Reactionen zu bewirken.

Volumetrische Bestimmung des Ammoniakgehaltes.

Quantitativ lässt sich die Menge des freien Ammoniaks durch die volumetrische Probe bestimmen. Man bedarf zu diesem Ende eine saure Probeflüssigkeit. Sie wird aus dem reinen Schwefelsäurehydrat vom spec. Gew. 1·8427 bereitet, indem man 49·0 Grammen sorgfältig abgewogen in ein Litermass, welches bereits etwas Wasser enthält, langsam einträgt, und hierauf bis zu 1000 C. C. mit destillirtem Wasser verdünnt. Um ja keinen Verlust an Schwefelsäure zu erleiden, wird das Gefäss, in dem man die 49·0 Grammen Schwefelsäure abgewogen hat, mit destillirtem Wasser gut ausgespült und dieses Spülwasser zum Verdünnen der Säure verbraucht. Die gut gemischte Flüssigkeit, welche genau 1000 Cubikcentimeter messen muss, wird in sorgfältig verschlossenen Gefässen für den weiteren

Gebrauch aufbewahrt. Von der Ammoniakflüssigkeit wiegt man 1·700 Grammen ab. So viele Cubikcentimeter Probesäure zur völligen Neutralisation des Ammoniaks verbraucht wurden, so viele Procente Ammoniak sind in der Flüssigkeit enthalten. Bei verdünnteren Ammoniakflüssigkeiten wiegt man nicht 1·7, sondern die mehrfache, z. B. die zehnfache Menge davon ab, die verbrauchten Cubikcentimeter zeigen aber dann nicht mehr ganze Procente, sondern Bruchtheile von ganzen Procenten an. Hätte man z. B. statt 1·7 Grammen Ammoniakflüssigkeit 17 Grammen derselben, also das zehnfache zur volumetrischen Probe verwendet, so bedeuten die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelprocente. Die volumetrische Probe wird ganz in der pag. 14 angegebenen Weise ausgeführt. Um ein zu starkes Erwärmen der Ammoniakflüssigkeit beim Zusammenmischen der Säure und dadurch einen Verlust an Ammoniak, der auch bei zu starkem Schütteln einträte, zu vermeiden, thut man gut, die abgewogene Menge der Ammoniakflüssigkeit entsprechend zu verdünnen.

Officinelle Ammoniakflüssigkeiten.

Die bisher im Gebrauche stehende Ammoniakflüssigkeit der Pharmacopöe von 1834 ist mehr als nochmals so stark; sie hat das spec. Gew. 0·910. Ueberhaupt findet sich das Präparat in sämmtlichen Pharmacopöen unter der Bezeichnung Liquor ammonii caustici. Mit Ausnahme der französischen Pharmacopöe, welche ein spec. Gew. von 22° B. und einen Gehalt von 20 — 25 % Ammoniak verlangt, normiren fast alle übrigen das spec. Gew. des Salmiakgeistes auf 0·960. Die englische und die nordamerikanische Pharmacopöe führen auch einen Liquor ammonii caustici fortior mit dem spec. Gew. 0·882 auf, die russische hat einen Salmiakgeist von 0·960 und 0·916 spec. Gew. Ein Liquor salis ammoniaci spirituosus, der durch unmittelbares Einleiten des Ammoniakgases in Weingeist dargestellt wird, findet sich in den Pharmacopöen Englands, Dänemarks (0·81 spec. Gew.), Schleswigs, Nordamerikas; ein Liquor ammonii caustici vinosus, durch Vermischen von 2 Theilen Salmiakgeist mit 1 Theil Weingeist, ist in den Pharmacopöen Badens, Hessens, Baierns, Sachsens, Hamburgs, Hannovers und Russlands aufgenommen; die französische Pharmacopöe hat auch einen Liquor ammonii caustici aromaticus spirituosus, der durch Destillation eines Gemisches aus Zimmt 15 Theile, Gewürznelken 8 Theile, Citronen- und Orangenschalen 90 Theile, Vanille 30 Theile mit gleichen Theilen Wasser und Weingeist, Salmiak und kohlensaurem Kali 500 Theile erhalten wird, indem 500 Theile abdestillirt werden.

Chemische Constitution. Das Ammoniak besteht aus 1 Aeq. Stickstoff in Verbindung mit 3 Aeq. Wasserstoff; seine Formel ist NH_3. Man ist gewohnt mit dem Ausdruck Ammoniak zugleich auch den basischen Bestandtheil jener Verbindungen zu bezeichnen, welche den Namen Ammoniaksalze führen. Ungeachtet aber das Ammoniak die ausgesprochenste alkalische Reaction zeigt, wie sie nur den stärksten Basen zukommt, und auch in Berührung mit Säuren sogleich diese neutralisirt, so zeigt doch eine genauere Untersuchung der Verbindungen des Ammoniaks mit den Säuren, dass in denselben Ammoniak nicht als solches enthalten sein könne. Die Verbindungen des wasserfreien Ammoniaks mit den wasserfreien Säuren zeigen bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht die Eigenschaften eines gewöhnlichen Salzes. Ihre wässerigen Lösungen lassen durch directe Reagentien ihre Bestandtheile gar nicht nachweisen, so z. B. gibt die schwefelsaure Verbindung mit Barytsalzen keinen Niederschlag und ebenso wird durch die kohlensaure Verbindung weder eine Kalk- noch eine Barytlösung getrübt. Auch Aetzkalk entwickelt aus diesen Verbindungen beim Zusammenreiben kein Ammoniak. Es muss daher das Ammoniak sowohl als die Säure in eigenthümlicher Weise in solchen Verbindungen enthalten sein.

Ammoniumoxydverbindungen. Lässt man dagegen bei Gegenwart von Wasser die Säuren auf Ammoniak einwirken, so erhält man Salze, welche ganz den Kalisalzen in ihren Charakteren entsprechen und mit denselben auch gleiche Krystallform besitzen; bei der Analyse dieser Salze findet man aber, dass dieselben nebst den Bestandtheilen des Ammoniaks und der Säure auch noch die Elemente des Wassers enthalten. Kocht man die wasserfreien Verbindungen des Ammoniaks mit den Säuren in ihren wässerigen Lösungen, so erlangen sie die Fähigkeit, ihre Bestandtheile durch entsprechende Reagentien sogleich zu erkennen zu geben, und beim Verdunsten ihrer Auflösungen erhält man ganz dieselben Verbindungen, welche sich bei Gegenwart von Wasser bilden. Es ergibt sich hieraus, dass zur Darstellung von wahren Ammoniaksalzen die Gegenwart von Wasser nothwendig ist, und dass dessen Elemente in die Verbindung eintreten müssen. Man nimmt nun dem entsprechend an, dass das Wasser unmittelbar zum Ammoniak tritt und mit demselben das Oxyd eines isolirt nicht darstellbaren Radicals des Ammoniums NH_4 bildet $NH_3 + HO = NH_4O$. Demzufolge sind die sogenannten Ammoniaksalze als Ammoniumoxydverbindungen zu betrachten. Dieses Ammoniumoxyd hat man im isolirten Zustande noch nicht darstellen können; es zerfällt, wie es aus seinen Verbin-

dungen mit Säuren durch stärkere Basen abgeschieden wird, wieder in Wasser und Ammoniak.

Amidverbindungen

Die wasserfreien Verbindungen des Ammoniaks enthalten nicht Ammoniak, sondern man nimmt an, dass sich auf Kosten von 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks und 1 Aeq. Sauerstoff der Säure Wasser gebildet habe, während dieses mit einem zweiten Aeq. Säure sich zu Säurehydrat vereiniget, treten die Reste des Ammoniaks und der wasserfreien Säure zu einer neuen Verbindung zusammen, welche ihrerseits von dem Säurehydrate aufgenommen wird, ohne dass hierdurch die Sättigungscapacität desselben aufgehoben wäre. Man nennt diese so zusammengesetzten Verbindungen Amidsäuren, weil die Verbindung von 1 Aeq. Stickstoff mit 2 Aeq. Wasserstoff den Namen Amid führt und dieses mit der Säure in gepaarter Verbindung enthalten gedacht wird. 2 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure bilden sonach mit 1 Aeq. trockenem Ammoniak zunächst Amidschwefelsäure (Sulfaminsäure) $NH_3 + 2\,SO_3 = S_2O_2, NH_2 + SO_3\,HO$, welche ihr Hydratwasser gegen jede Base vertauschen, und mit Ammoniak ein Ammoniumoxydsalz (sulfaminsaures Ammoniumoxyd) bilden kann.

Organische Ammoniake

Die Amide und die Amidsäuren, welche aus den Ammoniaksalzen der organischen Säuren durch Wasserentziehung, so wie jene organischen Basen, welche aus dem Ammoniak oder Ammonium in der Weise dargestellt werden können, dass man die Wasserstoffaequivalente dieser beiden Verbindungen durch entsprechende Aequivalente von Kohlenwasserstoffen ersetzt, erhärten die Richtigkeit dieser Ansicht über die chemische Constitution der Ammoniakverbindungen. Wiewohl man das Ammoniumoxyd NH_4O bisher noch nicht isolirt dargestellt hat, so ist es doch gelungen eine Verbindung darzustellen, welche an der Stelle der 4 Wasserstoffaequivalente des Ammoniak 4 Aeq. Kohlenwasserstoff enthält. Lässt man auf Jodäthyl Ammoniak einwirken, so bildet sich, indem 2 Aequivalente des letzteren mit 1 Aeq. Jodäthyl in Gegenwirkung treten, Jodammonium und Aethylamin $C_4H_5J + 2\,NH_3 = NH_4J + NH_2\,(C_4H_5)$. Bei fortgesetzter Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylamin erhält man endlich eine Verbindung aus $4\,(C_4H_5)\,NJ$ bestehend, die man Teträthyljodammonium nennt, und welche mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt Jodsilber fallen lässt, dagegen salpetersaures Teträthylammoniumoxyd $4\,(C_4H_5)\,NO + NO_5$ bildet, aus welchem Kali das Teträthylammoniumoxyd abscheidet. Dieses Teträthylammoniumoxyd zeigt alle Eigenschaften einer starken Base und ahmt in chemischer Beziehung das Kali treu nach. Vergleicht man seine chemische Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO$ mit der Formel des Ammoniumoxyds $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}NO$

so ergibt sich ihre nahe Beziehung von selbst. (Das weitere sehe bei Morphium purum und Opium.)

Verbindungen des Ammoniaks mit Salzen und Metallchloriden

Das Ammoniak verbindet sich nicht blos mit den Säuren, sondern auch mit Salzen, und zwar insbesondere mit den Haloidverbindungen der Metalle sowohl als der Metalloide. Manche Salze und Metallchloride nehmen mehrere Atome Ammoniak auf, wenn sie entweder mit trockenem Ammoniakgas zusammentreffen, oder wenn ihre wässerigen Lösungen mit Aetzammoniakflüssigkeit eingedampft werden. In diesen Verbindungen scheint das Ammoniak nicht immer auf gleiche Weise gebunden, in einem Theile scheint es blos das Wasser in den wasserhältigen Salzen zu vertreten und es lässt sich leicht abscheiden, in einem anderen Theile ist dagegen das Ammoniak inniger gebunden; man nimmt in diesen Verbindungen an, dass das Metall des Salzes sich mit dem Ammoniak zu einem Radicale vereiniget habe, in welchem das 4. Aequivalent Wasserstoff des Ammoniums durch 1 Aeq. Metall ersetzt sei, sonach wäre z. B. die Verbindung von Quecksilberchlorid mit Ammoniak $HgCl + NH_3$ als Chlorammonium zu betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist, und demnach als

$$Cl, N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Hg \end{matrix} \right.$$

zu bezeichnen.

Bildung des Ammoniaks.

Das Ammoniak gehört zu den verbreitetsten Körpern in der Natur und entsteht auf die mannigfaltigste Weise. Die ergiebigste Quelle der Ammoniakbildung ist die Fäulniss und Verwesung thierischer stickstoffhältiger Körper, ebenso tritt Ammoniak bei der trockenen Destillation thierischer Substanzen auf. Alkalien sowohl, wie auch stärkere Säuren machen aus stickstoffhältigen Verbindungen Ammoniak frei. Erzeugt wird Ammoniak, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Status nascens zusammentreffen, hierdurch erklärt sich dessen Bildung beim Auflösen von Metallen in wässeriger Salpetersäure, bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch eine Oxydationsstufe des Stickstoffs u. dgl.

Vorkommen.

Das Ammoniak findet sich spurenweise oder in erheblicheren Mengen in jedem Wasser, das man auf der Oberfläche der Erde trifft, auch die Luft enthält sehr leicht nachweisbare Spuren von Ammoniak; im gesunden thierischen Organismus dagegen glaubt man gegenwärtig nicht, dass sich Ammoniak vorfinde, und treu diesem Axiom glaubt man, dass kohlensaures Ammoniak, wenn es ja im gesunden Thier-

körper gefunden würde, in Folge secundärer Zersetzungsprocesse, die mit dem normalen Lebensprocess nichts zu schaffen haben, gebildet sei. Wenn man bedenkt, dass die Thiere in einer Atmosphäre athmen, welche unzweifelhaft Ammoniak enthält, und dass in ihrem Darmcanale die Bildung von Ammoniak in Folge des Verdauungsprocesses gleichfalls stattfindet, so muss, abgesehen von den vielen stickstoffhältigen Verbindungen des Thierkörpers, welche unter ihren unmittelbarsten Zersetzungsproducten Ammoniak geben, es jedenfalls auffallend erscheinen, dass man in den frisch gewonnenen thierischen Flüssigkeiten nicht mit Bestimmtheit die Gegenwart von Ammoniakverbindungen als praeexistirend nachzuweisen vermochte. Nach Regnault und Reiset enthält die exspirirte Luft kein Ammoniak und doch gelangt ammoniakhältige Luft in die Respirationsorgane. Ist es erwiesen, dass Ammoniakverbindungen in den Thierkörper aufgenommen werden, und sind die Versuche über das Fehlen dieser Verbindungen in thierischen Flüssigkeiten richtig, so bleibt zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung nur die eine Annahme, dass das Ammoniak sehr rasch innerhalb des Thierkörpers einer Zersetzung oder Umwandlung unterliegen müsse. Bence Jones hat gefunden, dass nach Genuss von Chlorammonium, weinsaurem und kohlensaurem Ammoniak Salpetersäure im Harne auftrete.

39. Ammonium aceticum solutum concentratum.

Concentrirte essigsaure Ammoniumoxydlösung.

Liquor ammonii acetici concentratus. Acetas Ammoniae solutus concentratus.

℞

Concentrirte Essigsäure . . . . . *acht Unzen.*

Trage ein:

Gepulvertes trockenes kohlensaures Ammoniak . *zwei Unzen*

oder so viel als zur völligen Neutralisation nöthig ist.

Bringe das Gemisch zur vollständigen Entwicklung des kohlensauren Gases an einen lauwarmen Ort, und füge dann

Destillirtes Wasser . . . . . *so viel nöthig ist*

hinzu, damit die Flüssigkeit das spec. Gew. 1·050 erlange.

Es sei farblos, wasserhell, von salzigem, etwas stechendem, keineswegs aber von brenzlichem Geruch und Geschmack, vollständig flüchtig, und zeige nur Spuren von überschüssiger Säure.

Erläuterungen. Dieses Präparat stimmt hinsichtlich seines Gehaltes an essigsaurem Ammoniak mit dem der vorigen Pharmacopöe völlig überein, in der Darstellungsweise ist aber eine nicht ganz unwesentliche Aenderung eingetreten, welche besonders auf die Gleichförmigkeit des Präparates Einfluss nimmt.

zum praktischen Verfahren. Das kohlensaure Ammoniak des Handels, das auch in den Officinen verwendet wird, ist eine Verbindung, die bezüglich ihres Gehaltes an Ammoniak nicht beständig ist (vergl. Ammonium carbonicum siccum). Wird daher eine bestimmte Gewichtsmenge kohlensaures Ammoniak mit Essigsäure neutralisirt und mit Wasser auf ein bestimmtes spec. Gew. gebracht, so kann allerdings ein nahe gleiches Präparat bei umsichtiger Arbeit erhalten werden, immer aber wird die Ausbeute nach Beschaffenheit des kohlensauren Ammoniaks verschieden ausfallen. Wird dagegen statt diesem Salze die Gewichtsmenge Essigsäure bestimmt, welche mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt werden soll, so lässt sich leicht durch einen Versuch die Wassermenge feststellen, welche zur Verdünnung der erhaltenen Salzlösung erfordert wird, um das spec. Gew. 1·050 zu erhalten, und die hierbei gefundene Gewichtsmenge Wasser bleibt dann für jede wiederholte Darstellung des Präparates ohne Rücksicht auf die Beschaffenheit des kohlensauren Ammoniaks die gleiche, wenn anders eine Essigsäure von demselben Gehalte dazu verwendet wurde. Eine Essigsäure von demselben Gehalte lässt sich aber viel leichter herbeischaffen, als ein kohlensaures Ammoniak von constanter Zusammensetzung.

Aus diesem Grunde hat die Vorschrift der Pharmacopöe die Gewichtsmenge Essigsäure festgesetzt, welche mit dem kohlensauren Ammoniak neutralisirt werden soll, während die frühere Vorschrift gerade das Gegentheil bestimmte, indem sie die Gewichtsmenge des kohlensauren Ammoniaks festsetzte, und dagegen die zur Neutralisation desselben erforderliche Menge Essigsäure nur ungefähr angab.

Beim Neutralisiren der Essigsäure mit kohlensaurem Ammoniak findet eine beträchtliche Temperaturerniedrigung statt, das frei werdende kohlensaure Gas wird in erheblicher Menge von der Flüssigkeit absorbirt, und dadurch sowohl die unmittelbar nach der Neutralisation vorgenommene Bestimmung des spec. Gewichtes ungenau, als auch der Sättigungspunkt leicht übersehen, denn die Flüssigkeit wird eine saure Reaction noch geben, wenn bereits überschüssiges kohlensaures Ammoniak zugesetzt wurde. Es muss als ein Mangel in der früheren

Vorschrift gerügt werden, dass die Weisung unterblieb, das nahezu neutralisirte Gemisch an einen mässig warmen Ort einige Zeit hinzustellen, damit das kohlensaure Gas vollständig entwickelt werde; denn erst dann kann man sowohl das spec. Gewicht, als auch die völlige Neutralisation der Essigsäure mit Sicherheit ausmitteln.

Ueber die Beschaffenheit des Präparates nach den Landespharmacopöen.

Mehrere Pharmacopöen, so die dänische, die schleswig-holsteinische, die hamburgische, schreiben eine bestimmte Menge kohlensaures Ammoniak vor, welche mit Essigsäure zu neutralisiren ist, bestimmen die Gewichtsmenge des ganzen Präparates, welche erhalten werden soll und zugleich dessen spec. Gew. Nach dem bisher Erörterten ist klar, dass diesen beiden letzteren Forderungen allerdings entsprochen werden kann, wenn die Gewichtsmenge der Essigsäure fixirt ist, dass aber bei Bestimmung des kohlensauren Ammoniaks nur dann diesen Forderungen Genüge geleistet werden könne, wenn das genannte Salz wirklich die von der Pharmacopöe supponirte Zusammensetzung hat, was aber in der Regel nie der Fall ist.

Andere Pharmacopöen lassen die Aetzammoniakflüssigkeit mit Essigsäure neutralisiren, so die preussische, die badische, die sächsische, die hannoveranische; die möglichst constante Zusammensetzung des Präparates ist hierdurch allerdings so gut wie bei dem früher angegebenen und von der österreichischen Pharmacopöe adoptirten Verfahren gesichert.

Zur richtigen Würdigung des ganzen Gegenstandes aber muss man sich gewärtig halten, dass das spec. Gewicht des essigsauren Ammoniaks erst in der zweiten Decimalstelle, ja nach den Vorschriften einiger Pharmacopöen, so z. B. der schleswig-holsteinischen, erst in der dritten Decimalstelle von dem des Wassers abweicht, dass an den gewöhnlich im Gebrauche stehenden Araeometern die kleineren Schwankungen des spec. Gew. gar nicht wahrgenommen werden, und dass der Unterschied des spec. Gew. bei einer Differenz von 4 Procent Salzgehalt nicht mehr als $^1/_{100}$ betrage. Man sieht, welch ungenügenden Aufschluss das spec. Gew. über die wahre Zusammensetzung dieses Präparates gibt und doch hat man kein besseres Auskunftsmittel, denn die Darstellung des krystallisirten essigsauren Ammoniaks ist zu umständlich, als dass sie in die pharmaceutische Praxis aufgenommen werden könnte.

Eigenschaften.

Die wässerige Lösung des essigsauren Ammoniaks riecht eigenthümlich, schmeckt stechend salzig, zersetzt sich um so schneller,

je verdünnter sie ist, erlangt dann eine alkalische Reaction unter Bildung von der Essigmutter ähnlichen Flocken und kohlensaurem Ammoniak. Beim Erwärmen verliert die Flüssigkeit Ammoniak, indem sich saures essigsaures Salz bildet. Das essigsaure Ammoniak löst phosphorsaures, kohlensaures, schwefelsaures Bleioxyd in beträchtlicher Menge, in geringem Grade auch schwefelsauren Kalk und Baryt auf, und bildet mit verschiedenen Salzen Doppelverbindungen; dieses Verhalten ist wichtig für die Prüfung auf die Reinheit des Präparates.

Prüfung auf die Reinheit.

Die Reinheit dieses Präparates wird zunächst an der Eigenschaft erkannt, dass es sich ohne Rückstand schon bei gelinder Wärme verflüchtiget. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser näher zu prüfen. Um mit voller Zuverlässigkeit die allfälligen Verunreinigungen zu entdecken, muss man eine grössere Probe des Präparates in gelinder Wärme verdunsten und den erhaltenen Rückstand prüfen. Directe Reactionen in die essigsaure Ammoniakflüssigkeit könnten zu leicht Irrungen veranlassen, so wird man kleine Mengen von Schwefelsäure durch Baryt- und Bleisalze nicht entdecken, weil wie oben angegeben die schwefelsauren Salze dieser Basen im essigsauren Ammoniak nicht ganz unlöslich sind. Die Verunreinigung mit Metallen Kupfer, Blei, entdeckt man durch Schwefelwasserstoff, einen Chlorgehalt durch salpetersaures Silberoxyd, eine bereits begonnene Zersetzung an der alkalischen Reaction bei gleichzeitiger Anwesenheit von Flocken, welche die Flüssigkeit trüben. Die Anwesenheit von kohlensaurem Ammoniak würde am sichersten an der Trübung erkannt, welche entsteht, wenn man eine schwach angesäuerte Probe in einem mit einem Gasentbindungsrohre verschlossenen Kölbchen erwärmt und die entweichenden Gase durch Kalk- oder Barytwasser leitet. Die Pharmacopöe gestattet eine schwachsaure Reaction des Präparates. Diese tritt selbst bei einer vollständig neutralisirten Flüssigkeit auf, wenn man blaues Lakmuspapier in dieselbe taucht und dann das Papier trocken werden lässt, ja selbst dann, wenn rothes Lakmuspapier durch die essigsaure Ammoniaklösung gebläut wird, diese also alkalisch reagirt. Der Grund liegt darin, dass sich das Ammoniak an der Luft zum Theil verflüchtiget und dadurch Essigsäure frei wird. Die saure Reaction muss also sogleich auftreten, wenn ein geringer Ueberschuss an Säure im Präparate enthalten ist.

40. Ammonium aceticum solutum dilutum.

Verdünnte essigsaure Ammoniumoxydlösung.

Spiritus Mindereri. Acetas Ammoniae solutus dilutus Liquor Ammonii acetici dilutus.

℞

Concentrirte essigsaure Ammoniaklösung . . . *eine Unze.*

Destillirtes Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Mische sie.

Sie sei vom spec. Gew. 1·010.

Sie soll ex tempore oder nur in geringer Menge bereitet werden.

Dieses unter dem Namen Spiritus Mindereri seit lange gebräuchliche Arzeneimittel lässt sich ohne Zersetzung noch weniger als das vorige aufbewahren, daher die Anordnung der Pharmacopöe, dasselbe zur Zeit des Bedarfs aus dem vorigen Präparate darzustellen.

Verschiedenheit der officinellen Präparate.

Der Spiritus Mindereri ist ein nach den Vorschriften der Pharmacopöen bezüglich seines Wassergehaltes sehr verschiedenes Präparat. In manchen Pharmacopöen ist das concentrirte essigsaure Ammoniak und der Spiritus Mindereri aufgenommen, so nebst der österreichischen in der bairischen, wo das spec. Gew. des concentrirten Präparates auf 1·070, das des verdünnten auf 1·040 normirt ist; nach der Vorschrift der kurhessischen Pharmacopöe soll das eine das spec. Gew. 1·030, das zweite 1·0089 zeigen, dieselbe Forderung stellt die hamburger. Einen Spiritus Mindereri von 1·030 — 1·040 spec. Gew. verlangt die dänische, von 1·035 die preussische, von 1·040 die badische, von 1·019 — 1·029 die sächsische, von 1·022 die londoner, von 1·011 die edinburger und von 1·012 die dubliner Pharmacopöe. Schleswig-Holstein begnügt sich mit einem Spiritus Mindereri von 1·008 spec. Gew. Frankreich normirt die Stärke auf 5° B. (1·036). Ganz unbestimmt ist das spec. Gew. in der nordamerikanischen, russischen, hannoveranischen und schwedischen Pharmacopöe. Minderer hatte sein Präparat aus Hirschhornsalz und Weinessig bereitet.

---

41. Ammonium carbonicum pyro-oleosum solutum.

Kohlensaure brenzölige Ammoniumoxydlösung.

Spiritus Cornu Cervi rectificatus. Carbonas Ammoniae pyro-oleosus solutus. Liquor Ammonii carbonici pyro-oleosi. **(Hirschhorngeist.)**

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Von der Handelswaare werde die Hälfte abdestillirt.

Sie soll eine klare gelbliche Flüssigkeit von ammoniakalischem, brenzlichtem Geruche, vollständig flüchtig und vom spec. Gew. 1·060 sein.

Erläuterungen. Bei der trockenen Destillation von Knochen, Horn und anderen thierischen Substanzen erhält man in den Vorlagen eine braune wässerige Flüssigkeit, den Hirschhorngeist; dann ein krystallinisches Sublimat — das Hirschhornsalz — und auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmend eine braune ölige Flüssigkeit von unerträglichem Gestank, das Hirschhornöl, welches bei der wiederholten Destillation das sogenannte Dippel'sche Thieröl liefert. Alle diese drei Destillationsproducte haben in den Arzeneischatz Aufnahme gefunden.

Verschiedenheit in den officinellen Präparaten. Nach der preussischen, hamburgschen, hannoveranischen und schleswig-holsteinischen Pharmacopöe werden 8 Unzen reines anderthalbkohlensaures Ammoniak mit 2 Drachmen Thieröl befeuchtet sublimirt, um das Ammonium carbonicum pyro-oleosum zu erhalten; den Liquor ammonii carb. pyro-oleosi stellen diese Pharmacopöen durch Auflösen des festen Salzes in Wasser dar, und zwar löst die preussische Pharmacopöe 1 Theil Salz in 5 Theilen Wasser (spec. Gew. 1·065 — 1·070), die hamburgsche und schleswig-holsteinische 1 Theil in 7 Theilen (spec. Gew. 1·05), die hannoveranische aber in 8 Theilen Wasser auf. Würtemberg lässt 8 Unzen kohlensaures Ammoniak mit 2 Scrupel rectificirtem Thieröl sublimiren und löst, um den Liquor zu erhalten, 1 Theil in 7 Theilen Wasser auf (spec. Gew. 1·056). Sachsen bereitet sich das feste Salz durch Sublimation von 16 Unzen kohlensaurem Ammoniak und ½ Drachme Thieröl, lässt aber den Liquor ammon. carb. pyro-ol. durch Destillation aus Knochen darstellen, dessen spec. Gew. es auf 1·05 fixirt. Schweden, Baiern, Hessen und Baden lassen das rohe Hirschhornsalz mit Kohle gemengt

sublimiren. Zur Darstellung des Liquors lässt Schweden Knochen destilliren und bestimmt dessen spec. Gew. zu 1·06, Baiern lässt den Hirschhorngeist bis zum spec. Gew. 1·070 rectificiren, Baden löst 1 Theil des festen Salzes bis zum spec. Gew. 1·05—1·06 und Hessen in 7 Theilen Wasser auf. Russland nimmt von beiden die rohe Waare, Frankreich und Dänemark nehmen das rohe feste Salz und lassen den rohen Hirschhorngeist rectificiren, und zwar Frankreich bis $^3/_4$, Dänemark bis die Hälfte als Destillat erhalten ist. Die edinburger Pharmacopöe bereitet sich einen Liquor Ammonii foetidus aus $10^1/_2$ Unzen Ammoniak-Weingeist und $^1/_2$ Unze Asand, indem sie dieses Gemisch nach längerem Stehen abdestillirt. Man sieht, welche Mannigfaltigkeit in diesem Präparate herrscht, wie wenig sonach über dessen arzeneiliche Wirkungen zuverlässige und übereinstimmende Beobachtungen gemacht werden können! In dem Bestreben ein Präparat von constanter Beschaffenheit zu erlangen, lässt die preussische, hamburgsche, hannoveranische und würtembergische Pharmacopöe das reine kohlensaure Ammoniak mit Thieröl parfümiren; gäbe man sich mit dieser einzigen Operation zufrieden, so wäre allerdings der beabsichtigte Zweck erreicht, da aber das parfümirte Salz sublimirt werden soll und hierbei je nach Beschaffenheit der Gefässe, in welchen, und der Temperatur, bei welcher diese Sublimation vorgenommen wird, das Sublimat nothwendig eine ganz verschiedene Menge der flüchtigen Bestandtheile des Thieröls zurückhält, so kann man sicher sein, dass das künstlich nachgebildete Präparat nach der Qualität und Quantität seiner Bestandtheile ebenso variabel sein werde, wie das rohe Salz, und diesem in medicinischer Rücksicht schon aus dem Grunde weit nachstehen müsse, weil es nicht alle jene stickstoffhältigen, dem Ammoniak ähnlichen organischen Verbindungen enthält, welche in dem rohen Salze vorkommen. Noch weniger kann aber das künstlich nachgebildete Salz den Hirschhorngeist ersetzen, da dieser wesentlich andere Bestandtheile enthält als das Oleum animale.

Bestandtheile desselben

Anderson's Untersuchung der im Oleum animale Dippelii vorhandenen flüchtigen Basen gibt hierüber die beachtenswerthesten Aufschlüsse (vergl. Oleum animale foetidum). Anderson fand als Bestandtheile des Dippel'schen Oels nebst den Pyrrolbasen, deren Constitution noch unbekannt ist, und welche aus einer schwefelsauren Flüssigkeit durch Destillation (ihr Siedepunkt liegt zwischen 100—188°) abgeschieden werden können, noch 2 Reihen von organischen Basen, von denen die einen dem Ammoniak homolog sind,

während die anderen, diesem Oele eigenthümlich, unter sich homolog und mit jener Reihe von Basen, von welcher das Anilin den Typus bildet, isomer sind. Die dem Ammoniak homologen Basen destilliren sämmtlich bei einer unter 115° liegenden Temperatur ab. Anderson hat das Methylamin C_2H_5N, das Propylamin C_6H_9N und das Butylamin $C_8H_{11}N$ dargestellt und die Anwesenheit des Aethylamins C_4H_7N, Amylamins $C_{10}H_{13}N$ und selbst des Caprylamins $C_{12}H_{15}N$ als sehr wahrscheinlich nachgewiesen. Von den der Anilinreihe isomeren Basen, welche erst bei etwa 115° abdestilliren, fand Anderson das Pyridin $C_{10}H_5N$, das Picolin (isomer dem Anilin) $C_{12}H_7N$ und das Lutidin (isomer dem Toluidin) $C_{14}H_9N$, und es ist auch wahrscheinlich, dass hiermit die Reihe dieser Basen nicht geschlossen ist, sondern im Thieröle noch höhere Glieder dieser Reihe enthalten seien. Beide Reihen von Basen sind im Wasser löslich, aber um so schwerer, je höher sie zusammengesetzt sind. Nebst diesen basischen Bestandtheilen des Knochenöls sind auch noch indifferente Verbindungen, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe aus der Benzinreihe und die Nitrile fetter Säuren enthalten, denn die von den Basen getrennte ölige Flüssigkeit entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und die alkalische Lösung lässt mit Schwefelsäure übersättiget den Geruch nach Buttersäure oder irgend einer anderen fetten Säure deutlich wahrnehmen.

Unterschied zwischen Hirschhornsalz und Hirschhorngeist.

Aus dieser höchst wichtigen Untersuchung Anderson's ergibt sich, wie Unrecht man habe das Hirschhornsalz und den Hirschhorngeist für identische Körper und letzteren als eine blos wässerige Auflösung des ersteren anzusehen. Das Hirschhornsalz enthält offenbar nebst kohlensaurem Ammoniak noch die kohlensauren Verbindungen mehrerer und zwar insbesondere der schwerer flüchtigen Basen, welche Bestandtheile des Thieröls sind, und vom Hirschhorngeiste sind so viele Bestandtheile unbekannt, dass es bei weitem noch nicht an der Zeit ist, wo die Darstellung dieses Präparates auf anderem Wege als durch Destillation von Thierknochen gerechtfertiget wäre.

Die Bestandtheile des Hirschhorngeistes

Die Pharmacopöe hat daher mit gutem Grunde das in den neueren Pharmacopöen fast allgemein aufgenommene Verfahren, das brenzlich kohlensaure Ammoniak aus dem reinen darzustellen, verlassen und das alte beibehalten.

Der rohe Hirschhorngeist enthält nebst brenzlichtem Oele kohlensaures Ammoniak gemengt mit kleinen Mengen essigsaurem und but-

tersaurem Ammoniak, Cyanammonium und Schwefelammonium, nebst jenen Bestandtheilen des Thieröles, welche im Wasser nicht ganz unlöslich sind. Bei der Rectification geht nebst kohlensaurem Ammoniak das Cyanammonium, so wie die flüchtigeren Basen, namentlich jene, welche mit dem Ammoniak homolog sind, so wie die in ihrer Zusammensetzung noch nicht gekannten Pyrrolbasen in das Destillat über, welche auch die wahrscheinlichste Ursache der alsbald eintretenden dunkleren Färbung und Trübung, so wie des eigenthümlich widrigen Geruches sind, welchen der Hirschhorngeist besitzt. Da nach der Vorschrift der Pharmacopöe die Destillation nur so lange fortgesetzt werden darf, bis die Hälfte von der rohen Flüssigkeit als Destillat erhalten wird, so bleiben wohl auch die minder flüchtigen Basen, welche im Wasser aufgelöst sind, zum Theil im Rückstande. Ein gleichförmiges Präparat wird allerdings nicht erhalten, denn auch der rohe Hirschhorngeist hat keine constante Zusammensetzung und er muss verschieden ausfallen, je nach den thierischen Substanzen, welche zur trockenen Destillation verwendet werden. Kommen hierzu Knochen in Anwendung, so ist es das leimgebende Gewebe, welches die Zersetzungsproducte liefert. Anderson's Untersuchungen beziehen sich auf ein Thieröl, das bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins im Grossen gewonnen wird, und das sich sonach von dem wahren Oleum cornu cervi nicht viel unterscheiden dürfte. Das Hirschhorn eignet sich vorzüglich zur trockenen Destillation, da es kein Markfett enthält und daher auch keine verunreinigenden Producte der trockenen Destillation von Fett gibt. Bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins entfernt man das Knochenfett vor der Destillation durch Auskochen mit Wasser. Die Destillationsproducte können daher nicht viel verschiedener sein. Fänden diese Präparate gegenwärtig mehr arzeneiliche Anwendung, so sollte eine besondere Vorschrift zur Darstellung derselben gegeben und dessen Bereitung aus entfetteten Thierknochen vorgeschrieben werden. Das käufliche Präparat enthält zu verschiedenartige Bestandtheile, indem gewöhnlich die Producte der trockenen Destillation von den verschiedensten Thierstoffen, Horn, Klauen, Knochen u. s. w., gemengt in demselben enthalten sind, ja selbst die Destillationsproducte der Steinkohlen unterschoben werden.

sind verschieden je nach den Substanzen, woraus er bereitet wird.

Der rectificirte Hirschhorngeist hat eine gelbliche, mit der Zeit ins Bräunliche übergehende Farbe und löst bei gehöriger Stärke nur geringe Mengen von kohlensaurem Ammoniak auf; auf Zusatz von Weingeist lässt er saures kohlensaures Ammoniak fallen. Im tadel-

Eigenschaften

losen Zustande ist er hell, klar, von eigenthümlichem ammoniakalischen und brenzlichten Geruch und Geschmack, und lässt selbst bei gelinder Wärme verdunstet keinen Rückstand. Häufig wird blos ein Gemisch aus Salmiak, Pottasche oder Kalk, empyreumatischem Oele und Wasser dem Hirschhorngeist substituirt, und zwar entweder gerade wie es ist oder das Destillat dieser Mischung. Der Salzrückstand beim Verdampfen lässt diese Fälschung leicht entdecken.

---

42. Ammonium carbonicum siccum.

Trockenes kohlensaures Ammoniumoxyd.

Alcali volatile siccum. Carbonas Ammoniae alcalinus **(Kohlensaures Ammoniak).**

In den chemischen Fabriken wird dieses Salz als weisse krystallinische faserige Masse von pulverig bestäubter Oberfläche erhalten, das sich an der Luft zum Theil verflüchtiget. Sein Geruch reizt Schlund und Nase, sein Geschmack ist scharf und alkalisch.

Es soll in der Hitze vollständig flüchtig, von Metallen, Salzen und Empyreuma frei sein.

Es löst sich in 3 Theilen kaltem Wasser, im Weingeiste ist es fast unlöslich.

Es muss in gut verschlossenen Gefässen bewahrt werden.

Fabriksmässige Erzeugung.

Das kohlensaure Ammoniak der Officinen wird nur in Fabriken vortheilhaft dargestellt; man unterwirft daselbst ein inniges und vollkommen trockenes Gemenge von 1 Theil Salmiak und 2 Theilen Kreidepulver in eigenen gusseisernen oder thönernen Gefässen der Sublimation, und gebraucht hierzu Vorlagen aus Glas, Steinzeug oder Blei. Zu Anfang der Destillation erhält man nebst dem starren Salze in der Vorlage auch Wasser und Ammoniak; letzteres entweicht aber während des ganzen Verlaufes der Operation, weshalb man es auch, um keinen Verlust zu erleiden, in Wasser leitet. Eben wegen der Bildung dieser Gase darf die Vorlage nicht luftdicht dem Sublimirgefäss angepasst sein und es muss während der Sublimation stets eine Communication mit der äusseren Luft erhalten werden, da sonst eine Explosion stattfinden könnte.

Das in der Vorlage angesetzte Salz stellt eine dichte, krystallinische, durchscheinende Masse dar, welche nicht in allen ihren Theilen eine völlig gleiche Zusammensetzung zeigt, der Hauptbestandtheil ist das sogenannte anderthalb kohlensaure Ammoniak. Bei der Zersetzung des Salmiaks durch Kreide wird allerdings einerseits Chlorcalcium und anderseits neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd gebildet, aber unter dem Einflusse der höheren Temperatur zerfällt dieses Salz selbst wieder und es bildet sich unter Freiwerden von Ammoniak und Wasser der Hauptmasse nach anderthalb kohlensaures Ammoniak, welches die Elemente von 2 Aeq. Ammoniak, 3 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Wasser enthält, nebstbei bilden sich auch kleine Mengen anderer Verbindungen, die Rose genauer studirte, und unter welchen eine flüchtigere Verbindung, welche die Elemente von 2 Aeq. Ammoniak, 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Wasser und eine andere weniger flüchtige, welche 4 Aeq. Ammoniak, 5 Aeq. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasser enthält, als die häufigst auftretenden zu erwähnen sind. Zusammensetzung

Zu diesen schon während der Sublimation gebildeten Verbindungen gesellt sich eine weitere, welche beim Liegen des anderthalb kohlensauren Ammoniaks an der Luft entsteht; dieses Salz verliert nämlich ununterbrochen Ammoniak und zerfällt in ein weisses amorphes Pulver, das, wenn es kein anderthalb kohlensaures Salz beigemengt enthält, geruchlos ist und aus saurem kohlensauren Ammoniumoxyd besteht. Die mehlige Kruste, welche das officinelle Salz bedeckt, ist diese Verbindung. Selbstverständlich ist es sonach, dass das officinelle Präparat je nach der Art und der Dauer seiner Aufbewahrung ein verschiedenes Sättigungsvermögen zu Säuren besitzen werde, und dass sich die Menge des kohlensauren Ammoniaks nie genau angeben lässt, welche zum Neutralisiren einer Säure, z. B. der Essigsäure erforderlich ist. Das saure kohlensaure Ammoniak enthält um mehr als 7 Procent (21·6) weniger Ammoniak, als das anderthalb kohlensaure Salz (28·92).

Das anderthalb kohlensaure Ammoniak löst sich bei 16° in etwa 3 Theilen Wasser auf, mit weniger Wasser gemischt schlägt sich saures Salz nieder, das 6 Theile Wasser zur Lösung erfordert. Eine heiss gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten gleichfalls das Bicarbonat krystallinisch aus, letzteres entwickelt schon beim Erwärmen seiner Lösung Kohlensäure und geht in neutrales Salz über Das anderthalb kohlensaure Ammoniak gibt beim trockenen Erhitzen Eigenschaften

in einer Retorte 3 Verbindungen, von denen die flüchtigere und minderflüchtige bereits oben nach ihren Bestandtheilen erwähnt sind, und die dritte die Elemente von 2 Aeq. Ammoniak, 2 Aeq. Kohlensäure und 5 Aeq. Wasser enthält und als geschmolzenes, zu sechsseitigen Tafeln erstarrendes Liquidum in der Retorte bleibt, während sich die flüchtigere Verbindung im Halse und die minderflüchtige in der Wölbung der Retorte festsetzte.

Reinheit. Das officinelle Salz soll eine feste, nicht zerreibliche, weisse, halbdurchscheinende, nur an der Oberfläche bestäubte Masse darstellen, auf dem Platinblech erhitzt ohne Rückstand verdampfen (fixe Basen), in Wasser gelöst mit Schwefelammonium keinen schwarzen, in Säuren löslichen (Eisen), und auch keinen ähnlich gefärbten, in Säuren unlöslichen Niederschlag (von Blei) geben, mit Salpetersäure angesäuerte Proben dürfen mit salpetersaurem Silberoxyd weder einen weissen (Chlor), noch einen schwarzen (unterschweflige Säure), und mit Chlorbaryum keinen weissen Niederschlag (Schwefelsäure) erzeugen.

---

43. Ammonium carbonicum solutum.

Aufgelöste kohlensaure Ammoniumoxydlösung.

Carbonas Ammoniae solutus. Liquor Ammonii carbonici. Spiritus salis ammoniaci aquosus.

℞

Trockenes kohlensaures Ammoniumoxyd . . . *eine Unze.*

Löse es in

kaltem destillirten Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Die helle, farblose Flüssigkeit sei vollständig flüchtig.

Verschiedenheit in den officinellen Präparaten. Nach der früheren Pharmacopöe wurde diese Lösung aus 1 Theil kohlensaurem Ammoniak und 3 Theilen Wasser bereitet, und das spec. Gew. der Lösung auf 1·100 festgesetzt. Die sächsische Pharmacopöe lässt eine Auflösung vom spec. Gew. 1·05 — 1·06 (10 — 11° Beck) darstellen.. Die hamburgische und bairische Pharmacopöe haben dasselbe Verhältniss der Bestandtheile wie die obige Vorschrift angibt. Hessen, Sachsen, Schleswig-Holstein, Dänemark, Hannover, Preussen lösen 1 Theil kohlensaures Ammoniak in 5 Theilen Wasser, die englischen Pharmacopöen 4 Unzen Salz in einer Pinte Wasser auf.

---

44. Ammonium chloratum crudum.

Rohes Chlorammonium.

***Sal ammoniacum crudum. Ammonium muriaticum crudum. Murias Ammoniae* (Salmiak).**

Das in den Fabriken dargestellte Salz kommt in weissen, durchsichtigen, harten, geruchlosen Krystallen oder convex-concaven Kuchen von faserig krystallinischer Textur vor, hat einen salzig stechenden Geschmack, verändert sich kaum an der Luft, löst sich in ungefähr 3 Theilen kaltem und in fast seinem gleichen Gewichte heissem Wasser, verflüchtiget sich in der Hitze.

Fabriksmässige Erzeugung

Die fabriksmässige Erzeugung des Salmiaks geschieht gegenwärtig auf verschiedene Weise, am häufigsten werden die wässerigen Destillationsproducte (Gaswässer) hierzu verwendet, welche bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen oder bei der trockenen Destillation von Thierstoffen behufs der Spodium- und Thierkohleerzeugung für die Blutlaugensalzfabrikation erhalten werden und nebst Schwefelammonium, essigsaurem Ammoniak und Brenzölen grössere Mengen kohlensaures Ammoniak aufgelöst enthalten. Früher hatte man faulen Urin als ein sehr ergiebiges Material zur Salmiakbereitung benützt, denn dessen Hauptbestandtheile Harnstoff und Harnsäure verwandeln sich bei der Fäulniss des Harnes in kohlensaures Ammoniak. Endlich pflegt man hie und da das älteste (egyptische) Verfahren in der Art nachzuahmen, dass man ein inniges Gemenge von Thierstoffen, Kochsalz, Thon und Steinkohle verbrennt und aus dem hierbei erzeugten Russe durch Sublimation den gebildeten Salmiak abscheidet.

Das auf welche immer für eine Art erhaltene kohlensaure Ammoniak wird in Salmiak dadurch verwandelt, dass man 1. dasselbe entweder geradezu mit Salzsäure oder mit Kochsalz, oder mit der Chlorcalcium und Chlormagnesium enthaltenden Mutterlauge der Salzsoolen eindampft, den Rückstand zur Zerstörung der Brandöle bis nahe zur Verdampfung des Salmiaks erhitzt, ihn hierauf im Wasser löst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und durch Eindampfen zum Krystallisiren bringt; oder 2. dass man das kohlensaure Ammoniak durch Zusatz von Schwefelsäure, Gyps oder Eisenvitriol zuerst in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, welches einen höheren Hitze-

grad beim Rösten verträgt und sich daher leichter von Brenzöl reinigen lässt, hierauf die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks mit Kochsalz versetzt, wobei Salmiak und schwefelsaures Natron entstehen, eindampft, das auskrystallisirende schwefelsaure Salz von der Flüssigkeit trennt, diese endlich entweder in gelinder Wärme stehen lässt, damit der Salmiak auskrystallisire, oder zur Trockene eindampft, und die hierbei erhaltene noch Glauber- und Kochsalz haltende Salzmasse in Zuckerhutformen presst und so in den Handel bringt.

Sorten. Der in grossen Krystallen im Handel vorkommende Salmiak ist gegenwärtig fast rein, der Salmiak in Zuckerhutform dagegen mit feuerbeständigen Salzen verunreiniget. Der durch Sublimation gereinigte — raffinirte — Salmiak ist ausser mechanisch anhängendem Staub und Schmutz meist eisenhältig (theils von der zur Darstellung benützten Salzsäure, theils von den Gefässen herrührend). Die Sublimation geschieht gewöhnlich aus Thonkapellen, welche in eiserne Kapellen eingesetzt und mit einer Haube von Eisen, Blei oder Steinzeug bedeckt sind, die an ihrer grössten Wölbung eine Oeffnung hat, welche lose verschlossen, aber stets frei vom ansublimirenden Salmiak erhalten wird, damit die stark erhitzte Luft ungehindert entweichen könne.

Eigenschaften. Der sublimirte Salmiak kommt in gewölbten Broden in den Handel, welche 40—45 Pfund schwer sind, ein glasiges oder mattes, rauhes Aussehen haben, an ihrer stärksten Wölbung ein der Oeffnung des Sublimirgefässes entsprechendes Loch zeigen, von welchem aus beim Zerschlagen Risse wie die Radien eines Kreises abgehen; auf ihren Bruchflächen zeigt sich ein grobfaseriges Gefüge, die Fasern lassen sich als biegsame Fäden abziehen und deshalb schwer pulvern. Zuweilen trifft man in den Salmiakkuchen schön ausgebildete Octaeder eingefügt.

Der Salmiak löst sich in 2·7 Thl. kaltem, in seinem gleichen Gewichte kochendem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in federartigen Krystallen; auch im Weingeist löst sich der Salmiak, jedoch viel schwerer, wie im Wasser auf. Beim anhaltenden Kochen der wässerigen Lösung entweicht etwas Ammoniak und die Lösung reagirt dann sauer, noch unter der Glühhitze verdampft der Salmiak vollständig, ohne vorher zu schmelzen oder sich zu zersetzen. Wird der Salmiak mit schwefelsauren Alkalien bis zum Glühen erhitzt, so verwandeln sich letztere in Chlormetalle. Der Salmiak hat grosse Neigung mit anderen Metallchloriden Doppelchloride zu bilden. Manche

Oxyde, so Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w. zersetzen theilweise den Salmiak, indem sie den Sauerstoff an das Ammonium abgeben, Wasser und Ammoniak frei machen, dagegen das Chlor aufnehmen und mit dem unzersetzt gebliebenen Salmiak sich vereinigen. Aus diesem Grunde dürfen weder beim Pulverisiren, noch beim Auflösen des Salmiaks Metallgefässe in Anwendung kommen.

Chemische Zusammensetzung

Der Salmiak enthält die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Salzsäure, und man hat ihn deshalb als salzsaures Ammoniak betrachtet. Sein ganzes chemisches Verhalten aber rechtfertiget die Annahme, dass der Salmiak Ammonium in Verbindung mit Chlor und seine rationelle Formel NH_4Cl sei.

---

45. Ammonium chloratum depuratum.

Gereinigtes Chlorammonium.

Sal ammoniacum depuratum. Flores salis ammoniaci simplices. Murias Ammoniae purus. Ammonium muriaticum depuratum.

℞

Rohen Salmiak . . . . . *nach Belieben.*

Löse ihn in . . . . . *einer hinreichenden Menge* destillirtem heissen Wasser.

Die Lösung werde filtrirt und zum Krystallisiren gebracht.

Die gut getrockneten, sehr weissen Krystalle bewahre auf.

Es soll von anderen Salzen, Metallen und brenzlichen Substanzen frei sein.

Reinigung der Handelswaare

Der Salmiak des Handels ist wegen seiner theils mechanisch anhaftenden, theils chemisch gebundenen Beimengungen zum Arzeneigebrauch nicht immer verwendbar, aus diesem Grunde wird die Reinigung des rohen Salmiaks vorgeschrieben. Diese besteht im Umkrystallisiren der wässerigen Auflösung des käuflichen Salmiaks, dessen constanteste Verunreinigung in einem Gehalte von Eisenchlorid besteht, das theils von den zur Salmiakbereitung verwendeten Materialien, insbesondere von der Salzsäure, theils aus den eisernen Sublimirgefässen in das Fabrikat gelangt. Häufig ist dadurch die

Auflösung des rohen Salmiaks gelb gefärbt. Da die Doppelverbindung des Eisenchlorids mit Salmiak leichter löslich als das Chlorammonium ist, so bleibt sie beim Krystallisiren in der Mutterlauge zurück, die mechanisch anhaftenden Verunreinigungen werden beim Filtriren, was durch weisses Papier zu geschehen hat, entfernt. Selbstverständlich wird die Auflösung sowohl als die Krystallisation in Glas- oder Porzellangefässen vorgenommen und das Hineinfallen von Staub u. dgl. durch eine passende Bedeckung vermieden. Die rohe Salmiaklösung setzt gewöhnlich nach längerem Stehen einen flockigen Bodensatz ab; man thut gut die Lösung erst nach mehrtägigem Stehen zu filtriren, und wenn der Salmiak einen stärkeren Gehalt an Eisenchlorid nachwiese, der Lösung etwas Ammoniak zuzusetzen, um das Eisenoxyd noch vor der Krystallisation vollständig zu entfernen; man erreicht hierdurch den Vortheil, dass die filtrirte Salmiaklösung geradezu zur Trockene verdampft und jeder Verlust an Mutterlauge vermieden werden kann. Da der sublimirte Salmiak keine anderen nichtflüchtigen Salze beigemengt enthalten kann, der krystallisirte dagegen und insbesondere der Salmiak in Zuckerhutform mit ansehnlichen Mengen schwefelsaurem Natron, Kochsalz u. dgl. häufig verunreiniget ist, so sollte in den Officinen nur der sublimirte Salmiak als zulässig erkannt werden, wie dies in der preussischen Pharmacopöe geschehen ist. Da in Oesterreich ohnehin der sublimirte Salmiak als allgemeinste Handelswaare vorkommt, so erschien diese bestimmte Vorschrift nicht von so wesentlichem Belange.

Im Handel kommt gegenwärtig eben nicht so selten ein vollkommen farbloser Salmiak von rein glasigem Aussehen und grosser Reinheit vor, so dass derselbe ohne weitere Reinigung verwendet werden könnte. Indess ist das Pulverisiren des compacten Salmiaks so schwer, und da es mit Ausschluss von jedwedem Metallgeräthe vorgenommen werden soll, so unbequem, dass die Mühe des Auflösens und Eindampfens als nicht viel umständlicher und kostspieliger erscheint; jedenfalls wird dadurch ein schöneres Präparat erhalten, da beim Pulverisiren in einem Steinmörser mittelst einer hölzernen Keule eine mechanische Verunreinigung in Folge der Abnützung des Pistills und Mörsers kaum zu vermeiden ist, überdies eine wenn auch geringe Menge Eisenchlorid selbst dem ganz farblos erscheinenden Salmiak beigemengt ist, der erst bei längerem Stehen seiner Lösung sich ausscheiden lässt.

Der gereinigte Salmiak soll ein vollkommen weisses krystallini-

sches Pulver darstellen, das sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigt, vollkommen geruchlos ist und in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium keine Spur von Eisen, Kupfer oder Blei entdecken lässt. Die geringsten Spuren von Eisen lassen sich noch an der grünen Färbung einer Salmiaklösung erkennen, welcher einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt wurden. Probe der Reinheit

---

46. Ammonium chloratum ferratum.

Eisenchloridhältiges Chlorammonium.

Ammonium muriaticum martiatum. Flores salis ammoniaci martiales. Murias ferri ammoniacalis. Sal ammoniacum martiatum. **(Eisensalmiak.)**

℞

Gereinigtes Chlorammonium . . . . . *sechs Unzen.*

Krystallisirtes Eisenchlorid . *zwei und eine halbe Unze.*

Löse sie in *der genügenden Menge*

Destillirtem Wasser.

Die filtrirte Flüssigkeit verdampfe in einer Porzellanschale im Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit und pulvere den Rückstand.

Es soll in gut verschlossenen Gefässen an einem dunklen Orte aufbewährt werden.

Es sei ein krystallinisches orangegelbes Pulver von herbem stechendem Geschmack, ziehe die Feuchtigkeit der Luft an und löse sich vollständig in Wasser.

Das vorliegende Präparat ist keine chemische Verbindung nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen, sondern ein inniges Gemenge von Salmiak mit Eisenchlorid, bei welchem blos die Absicht vorlag eine bezüglich der relativen Menge der Bestandtheile stets gleiche Mischung zu erhalten. Um die von Fritsche in granatrothen Krystallen erhaltene Doppelverbindung von Ammonium-Eisenchlorid, welche aus 2 Aeq. Chlorammonium, 1 Aeq. Eisenchlorid und 2 Aeq. Krystallwasser besteht ($2\,(NH_4Cl)$, $Fe_2\,Cl_3 + 2$ aq.), darzustellen, würden auf 6 Gewichtstheile Salmiak 9 Gwthle. wasser- Erläuterungen bezüglich der Bestandtheile dieser Verbindung.

freies und 15 Gwthle. krystallisirtes Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_3 + 12$ aq.) erfordert. Von diesem Verhältnisse sind aber die von der Pharmacopöe geforderten Gewichtsmengen weit entfernt, statt 2 und einer halben Unze Eisenchlorid hätten 10 Unzen vorgeschrieben werden müssen. In der Voraussetzung, dass das Eindampfen und Trocknen der Mischung bis zur völligen Entfernung des Wassers fortgesetzt wurde, berechnet sich der Gehalt des Präparates an wasserfreiem Eisenchlorid auf 20 Procente, welchen nahezu 7 Procente metallisches Eisen entsprechen.

Wiewohl in der vorigen Pharmacopöe dieselben relativen Mengen der Bestandtheile zur Darstellung des Präparates in Anwendung kamen, konnte doch kein gleichförmiges Product erhalten werden, weil die Mischung aus Eisenchlorid (durch Auflösen von 1 Theil Eisen in Königswasser und Eindampfen zur Trockne bereitet) mit (12 Theilen) Salmiak der Sublimation unterworfen werden musste, wobei immer eine theilweise Zersetzung stattfindet, auch die Mengung nie so innig ist, wie sie durch Eindampfen der aufgelösten Bestandtheile erhalten werden kann.

Verschiedenheiten in den officinellen Präparaten.

In den übrigen Landespharmacopöen, mit Ausnahme der schwedischen, welche dieselbe Bereitungsmethode wie die obige gewählt hat, wird das Präparat nach verschiedenen Methoden und von einander sehr abweichenden Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandtheile dargestellt. Die eisenreichsten Präparate erzeugen die Londoner und Nordamerikaner, welche eine salzsaure Lösung aus 3 Unzen Eisenoxyd mit $2\frac{1}{2}$ Pfund Salmiak mengen und eindampfen lassen, der Eisengehalt dieses Präparates beträgt gerade das Doppelte von dem des österreichischen; nach der russischen Pharmacopöe soll 1 Theil krystallisirtes Eisenchlorid mit 3 Theilen Salmiak gemengt werden, die Franzosen behalten dasselbe Verhältniss bei, benützen aber Eisenchlorür. Baiern nimmt 1 Theil Eisen auf 15 Theile Salmiak; nach der schleswig-holsteinischen und hessischen Pharmacopöe werden auf eine halbe Unze des sublimirten Eisenchlorids 7 Unzen Salmiak genommen und die aus beiden Bestandtheilen bereitete Lösung zur Trockne verdunstet; nach der badischen Pharmacopöe sollen 2 Unzen krystallisirtes Eisenchlorid und 6 Unzen Salmiak in Wasser gelöst, und die Lösung zum Krystallisiren gebracht werden, die erhaltenen Krystalle stellen das officinelle Präparat dar. Die Hannoveraner bereiten den Eisensalmiak aus 1 Unze krystallisirtem Eisenchlorid und 16 Unzen Salmiak, die Hamburger nehmen 3, die Sachsen $1\frac{1}{2}$, die

Preussen 1, die Dänen ½ Unze Eisenchloridlösung (Oleum martis) auf respective 8 (Hamburg, Sachsen, Dänemark) und 6 (Preussen) Unzen Salmiak. Sonach ist dieses unter dem gleichen Namen gehende Präparat in aller Herren Lande bezüglich der relativen Menge seiner Bestandtheile ein anderes, und nirgends dasselbe, was von den alten Aerzten in Gebrauch gezogen wurde, da man es seit Basilius Valentinus aus einem Gemenge von Salmiak und Eisenoxyd durch Sublimation bereitete.

Zur Beurtheilung der Bereitungsmethoden dieses Präparates mögen noch folgende Erläuterungen dienen.

Verhalten des Eisenchlorids in wässeriger Lösung.

Wird eine Eisenchloridlösung, gleichgültig für sich oder mit Salmiak gemengt, so rasch verdunstet, dass sie ins Sieden kommt, so entwickelt sich mit den Wasserdämpfen eine erhebliche Menge Salzsäure, unter gleichzeitiger Abscheidung einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenchlorid (basisch salzsaurem Eisenoxyd), welches sich selbst in der concentrirten Eisenchloridlösung nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht mehr vollständig auflöst. Um also die Bildung dieses Oxychlorides zu verhüten, muss die Lösung bei mässiger Hitze, wobei sie nie zum Kochen kommen darf, auf dem Sand- oder noch sicherer im Wasserbade eingedampft werden. Bei Ausserachtlassung dieser Vorsicht erhält man ein Präparat, das sich nicht mehr vollständig im Wasser löst.

bei Gegenwart von Salmiak.

Dampft man eine Lösung von Eisenchlorid und Salmiak blos bis zum Krystallisiren ein, so erhält man von Eisenchlorid gefärbte Salmiakkrystalle in Form von Octaedern und Würfeln, welche desto reicher an Eisenchlorid werden, je weiter das Eindampfen fortgesetzt wurde, immer aber bleibt eine sehr eisenreiche Mutterlauge zurück. Der Gehalt an Eisenchlorid schwankt in diesen Krystallen zwischen sehr weiten Grenzen, da er 0·85 — 5·75 betragen kann. Durch Krystallisation lässt sich daher dieses Präparat nie gleichförmig erhalten. Mit Ausnahme der badischen Pharmacopöe wird daher fast allgemein das Verdunsten der Mischung bis zur Trockne vorgeschrieben.

beim Erhitzen.

Unterwirft man die Krystalle des Eisensalmiaks einer Sublimation, so werden sie gelb, undurchsichtig, und entwickeln zuerst Salmiak, dann Eisenchlorid. Krystallisirt man sie um, so erhält man zuerst fast reinen Salmiak, dann immer eisenreicheren. Dasselbe geschieht bei der Sublimation eines trockenen Gemenges aus Eisenchlorid und Salmiak.

Eigenschaften. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe bereitet, ist der Eisensalmiak ein orangegelbes krystallinisches Pulver von stechend salzigem und schrumpfendem Geschmack, in 3 Theilen Wasser ohne Rückstand löslich, entwickelt bei Annäherung von Ammoniak keine weissen Nebel und zerfliesst an feuchter Luft. Man gibt an, der Eisensalmiak werde am Lichte zersetzt, und verliere daher seine dunklere gelbe Färbung; deshalb befiehlt die Pharmacopöe, dass er im Dunkeln aufbewahrt werden solle; aber wenn schon eine Zersetzung durch das Licht stattfinden sollte, so kann sie doch nur sehr unbedeutend sein, denn man bemerkt selbst nach ein- bis zweijährigem Aufbewahren noch keine erhebliche Farbenänderung, und tritt eine hellere Farbe auf, so verschwindet sie wieder, wenn das Präparat im Dunkeln aufbewahrt wird.

Verunreinigung. Das Präparat könnte zu wenig Eisen oder überschüssige Salzsäure enthalten, im ersteren Falle ist dasselbe von hellgelber Farbe, im letzteren bilden sich bei Annäherung eines mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstabes weisse Nebel. Mit Eisenocher gefärbter Salmiak kommt wohl nicht leicht als Fälschung vor, denn diese wäre auf den ersten Blick erkennbar, und beim Auflösen in Wasser bliebe der Eisenocher zurück.

---

47. Ammonium succinicum pyro-oleosum.

Brenzlicht bernsteinsaures Ammoniumoxyd.

Spiritus Cornu cervi succinatus. Liquor Ammonii succinici.

℞

Kohlensaure brenzölige Ammoniaklösung . . *sechs Unzen.*

Bernsteinsäure . . . . . *eine Unze*

oder so viel zur Neutralisation nöthig ist.

Die filtrirte Lösung bewahre im bestverschlossenen Gefässe.

Es sei eine wasserhelle, gelbliche, im Alter sich bräunende Flüssigkeit, die neutral reagirt, in der Hitze vollständig flüchtig ist, stechend salzig schmeckt, nach Ammoniak und brenzlichtem Bernsteinöl riecht.

Es sei vom spec. Gew. 1·08.

Verschiedenheit in den officinellen Präparaten.

Dieses Präparat wird bei uns und überhaupt in allen Ländern, wo der Liquor Cornu cervi officinell ist, wie in Baiern, Russland, Frankreich und Schweden, aus diesem durch Neutralisation mit Bernsteinsäure dargestellt; nach den meisten übrigen Pharmacopöen soll eine Unze Bernsteinsäure in 8 Unzen Wasser gelöst und mit brenzlich kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und das spec. Gewicht der Lösung auf 1·045 — 1·055 gebracht werden. Die Unterschiede in den officinellen Präparaten sind vorzüglich von der Beschaffenheit des brenzlich kohlensauren Ammoniaks abhängig (vergl. Ammonium carbonicum pyro-oleosum solutum). Preussen lässt dem Präparate aus 1 Unze Bernsteinsäure, 8 Unzen Wasser und der nöthigen Menge brenzlicht kohlensauren Ammoniaks noch 1 Scrupel Bernsteinöl zusetzen. In Schweden, Schleswig-Holstein, Hannover ist auch ein Liquor aethereus Ammonii succinici gebräuchlich, welcher aus gleichen Theilen Spiritus sulfuris aethereus und bernsteinsaurem Ammoniak (Schleswig-Holstein und Hannover) oder in Schweden aus 4 Unzen Aetzammoniak, 1 Scrupel rectificirtem Bernsteinöl und 1 Theil Weingeist bereitet wird; diese Präparate gehen unter den Namen Liquor antiarthriticus Elleri und Aqua Luciae.

Darstellung und Eigenschaften.

Bei dem Neutralisiren des Hirschhorngeistes mit Bernsteinsäure scheidet sich etwas von brenzlichen Oelen, welche die beiden Bestandtheile enthalten, aus, da sie in der salzigen Flüssigkeit weniger löslich sind, es muss daher die neutralisirte Flüssigkeit durch Filtriren von denselben getrennt werden; das Filter wird, wie dies ohnehin allgemeine Regel ist, vorerst mit Wasser angefeuchtet, damit es die abgeschiedenen öligen Theilchen nicht durchlasse. Das neutrale bernsteinsaure Ammoniak verträgt keine, selbst geringere Wärmegrade ohne Zersetzung zu erleiden, beim Abdampfen der Lösung entweicht Ammoniak und nebst saurem bernsteinsauren Ammoniak bleibt auch etwas Bisuccinamid, das sich aus dem sauren Ammoniaksalz durch Abgabe von 4 Aeq. Wasser gebildet hat (NH_4O, $C_8H_4O_6 + HO = 4\,HO + C_8H_5NO_4$), als Rückstand. Aus diesem Grunde darf auch bei Darstellung dieses Salzes keine höhere Temperatur in Anwendung kommen. Wollte man das bernsteinsaure Ammoniak krystallisirt erhalten, so müsste die Bernsteinlösung mit concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt und unter einer Glocke über Aetzkalk durch langsames Verdunsten entwässert werden; man erhält durchsichtige, sechsseitige Prismen, welche an der Luft fortwährend Ammoniak verlieren, ohne zu verwittern, in

Wasser und Weingeist sich lösen, aus ihrer wässerigen Lösung fällt Platinchlorid das Ammoniak nur unvollständig, weil die Doppelverbindung von Ammoniumplatinchlorid im bernsteinsauren Ammoniak löslich ist.

Prüfung auf Echtheit. Das bernsteinsaure Ammoniak könnte insofern einer Fälschung unterliegen, dass man der Bernsteinsäure eine wohlfeilere organische Säure, Essigsäure oder Weinsäure substituirt, oder gar mit brenzlichtem und Bernsteinöl parfümirtes schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak unterschiebt. Alle diese Zusätze sind leicht zu erkennen, eine Lösung des völlig neutralen Eisenchlorids erzeugt im bernsteinsauren Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag, Weinsäure dagegen verhindert diese Fällung und erzeugt in der mit Essigsäure angesäuerten Probe nach Zusatz von Kali eine Fällung von saurem weinsauren Kali; Essigsäure verräth sich an dem stechend sauren Geruch, der nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure auftritt; Chlorammonium erzeugt in der mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit mit Silberlösung einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber, und die Schwefelsäure würde aus der sauer gemachten Flüssigkeit, nach Zusatz einer Barytlösung, schwefelsauren Baryt niederschlagen. Beide diese Verunreinigungen oder Fälschungen, so wie die Gegenwart von doppelt kohlensaurem Ammoniak entdeckt höchst rectificirter Weingeist, der in dem tadellosen Präparate keine Fällung hervorbringen darf. Ein zu wässeriges Präparat hat nicht das vorgeschriebene spec. Gewicht.

48. Amygdalae amarae.

Bittere Mandeln.

Die eiförmigen, plattgedrückten Samen von Amygdalus communis Linn. eines in Syrien und im nördlichen Afrika wild wachsenden Baumes, der bei uns in Weinbergen und Gärten gezogen wird, und der Ordnung der Amygdaleen angehört. Sie bestehen aus einer gelbbraunen, der Länge nach runzlich gestreiften, bestäubten, rauhen Hülle, und aus einem fleischigen, in zwei planconvexe Samenlappen sich spaltenden Embryo, mit einem sehr kleinen geraden Würzelchen.

Sie sind von sehr bitterem Geschmack, fast geruchlos, verbreiten aber zwischen den Fingern mit etwas Wasser zerrieben einen angenehmen, eigenthümlich ätherischen Geruch.

49. Amygdalae dulces.

Süsse Mandeln.

Die Samen einer in Gärten gezogenen Spielart von Amygdalus communis Linn. sind in ihren äusseren Charakteren in keiner Weise von den bitteren Mandeln verschieden, sie enthalten aber keinen Bitterstoff und lassen sich an dem süssen Geschmack leicht erkennen.

Naturhistorische Bemerkungen.

Der gemeine Mandelbaum liefert unter dem Einflusse äusserer Verhältnisse Samen, welche durch ganz verschiedene chemische Bestandtheile sich von einander unterscheiden, indem die eine bitterschmeckende Art Amygdalin enthält, wogegen die zweite süssschmeckende Varietät ausser einer grossen Menge Fett und einem eigenthümlichen Eiweisskörper — Emulsin, das aber auch in den bitteren Mandeln vorkommt — keine anderen bemerkenswerthen Bestandtheile aufzuweisen hat; werden dic Samen der letzteren Art zum Keimen gebracht, so entwickeln sie Bäumchen, welche bitter- oder süssschmeckende Samen tragen, ohne dass es möglich wäre, durch den Einfluss einer pflegenden Hand eine bestimmte Varietät zu erziehen. Die erste Art der Samen dagegen liefert Pflänzchen, welche durch langjährige Cultur so gezähmt werden können, dass sie zuletzt nur mehr süssschmeckende Früchte liefern. In den botanischen Merkmalen beider Varietäten von Amygdalus communis lässt sich kein erheblicher Unterschied ausmitteln, der Griffel beim Süssmandelbaum ist etwas länger als die Staubgefässe, beim Bittermandelbaum dagegen haben Griffel und Staubgefässe gleiche Länge. Ebenso wenig lässt sich nach der Grösse der Samen die Varietät bestimmen, nur der Geruch und Geschmack liefert diagnostische Merkmale.

Chemische Bestandtheile

Ueber die chemischen Bestandtheile der Mandeln haben wir nur lückenhafte Kenntnisse. Zedeler hat die Asche der süssen Mandeln untersucht, diese liefern bei 100° getrocknet 4·9 Procent feuerfesten Rückstand, der in 100 Theilen 27·95 Kali, 0·23 Natron, 8·81 Kalkerde, 17·66 Talkerde, 1·04 phosphorsaures Eisenoxyd, 43·14 Phosphorsäure und 0·37 Schwefelsäure enthält. Nach Lefort ist das fette Oel der süssen wie der bitteren Mandel nach der Formel $C_{20}H_{18}O_4$ zusammengesetzt. Die Bestandtheile der süssen Mandeln sind (allerdings mangelhaft) von Boullay quantitativ bestimmt worden. Sie

enthalten 54·0 fettes Oel, 6·0 nicht krystallisirbaren Zucker, 3·0 Gummi, 24 Pflanzeneiweiss, 4 Pflanzenfaser, 5 Schalen, 3·5 Wasser, 0·5 Essigsäure und Verlust (!). In den bitteren Mandeln sind nach Boullay 28 fettes Oel enthalten; diese Menge fand auch Vogel bei seiner Analyse der bitteren Mandeln.

Emulsin. Als die in den Mandeln vorkommenden Eiweisskörper werden nebst dem gewöhnlichen durch Hitze coagulirbaren Eiweiss das Emulsin und das Legumin genannt. Die bisher über die Natur dieser Körper angestellten Untersuchungen sind aber noch keineswegs geeignet bestimmte Aufklärungen zu geben. Das Emulsin wird immer nur mit einem beträchtlichen Salzgehalt, der 20 — 36 Procent beträgt und selbst bis 45 Procent sich erheben kann, dargestellt, überdies beginnt eine Emulsinlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 4—5 Tagen unter Gasentwicklung sich zu zersetzen, es bildet sich hierbei Milchsäure, man hat daher Grund zu vermuthen, dass jedem bis nun untersuchten Emulsin Zersetzungsproducte beigemengt waren. Darum und gegenüber dem so bedeutenden und höchst variablen Aschengehalt, kann man auch der Elementaranalyse dieses Stoffes keinen besonderen Werth beilegen. Bull berechnet für die aschenfrei gedachte Substanz die Formel $C_9H_9NO_6$.

Bull erhielt aus 1 Pfund süsser Mandeln, welche durch Auspressen vom Oel befreit, dann wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen wurden, 6 Grammen Emulsin, indem er den wässerigen Auszug durch 12 Stunden bei 20 — 25° der Ruhe überliess, hierauf das an der Oberfläche abgeschiedene rahmartige Coagulum entfernte, durch Essigsäure das Legumin fällte und endlich durch 85 % Alcohol das Emulsin aus der wässerigen Lösung niederschlug. Im luftleeren Raum getrocknet ist das Emulsin weiss, bröcklich, an der Luft dagegen und beim langsamen Trocknen wird es dunkel oder röthlichbraun; es löst sich in Wasser, reagirt sauer, wird bei Gegenwart von phosphorsauren Salzen durch Alcohol aus der wässerigen Lösung gefällt, veranlasst, wenn nicht fremde Substanzen, Alcohol, Essigsäure u. s. w. vorhanden sind, die Gährung des Amygdalins, coagulirt nicht in der Hitze, wird aber dabei zersetzt, seine Lösung trübt sich bei 36° und setzt einen weissen 49 — 59 % Asche enthaltenden Niederschlag ab; in der davon abfiltrirten Flüssigkeit finden sich 2 Zersetzungsproducte, von welchen das eine durch Alcohol gefällt wird, der Niederschlag enthält 18—35 Procent Asche und ist schwefelhältig. Aus einer nicht bis zum Sieden erhitzten Lösung wird das Emulsin durch neutrales essigsaures Bleioxyd

gefällt. Durch höhere Temperatur und durch kochenden Weingeist verliert das Emulsin die Fähigkeit, das Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zu zerlegen.

Die zweite in den Mandeln enthaltene Eiweisssubstanz ist das Legumin, welches aber mit dem Legumin der Hülsenfrüchte Legumin. nicht in allen Eigenschaften übereinstimmt, jedoch ähnlich dem letzteren, durch kochendes Wasser in einen in Wasser löslichen, in Essigsäure aber unlöslichen kohlenstoffreicheren, und in einen an Kohlenstoff ärmeren in Wasser unlöslichen Körper zerlegt wird; es fällt aus dem wässerigen Auszug der Mandeln auf Zusatz von Essigsäure zugleich mit Albumin nieder. Ueber seine Zusammensetzung lässt sich nichts Gewisses angeben, denn die analytischen Resultate weichen insbesondere hinsichtlich des Stickstoffgehaltes um mehr als 4·5 Procente von einander ab.

Zerbrochene, wurmstichige, angefressene und alte an feuchten Orten aufbewahrte Mandeln werden leicht ranzicht, bekommen dadurch einen widrigen Geschmack und innen gelbe Flecke, werden wachsartig weich und sind dann zum Arzeneigebrauch nicht mehr zulässig.

---

† 50. Amygdalinum.

Amygdalin.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es soll in gut verschlossenen Glasgefässen bewahrt werden.

Es stellt weisse, geruchlose, in Wasser und heissem Weingeist leicht, in kaltem Weingeist schwer, in Aether unlösliche Krystalle dar. In süsser Mandelmilch aufgelöst, entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch nach Bittermandelöl.

17 Gran Amygdalin in der Emulsin von süssen Mandeln gelöst, entsprechen ungefähr einem Grane wasserfreier Blausäure.

Es sei nicht von ranzigem Geruch.

Das Amygdalin stellt man aus den bitteren Mandeln in der Darstellung Weise dar, dass man die zerstossenen Mandeln zwischen heissen Eisenplatten stark auspresst, um das fette Oel möglichst abzuscheiden,

hierauf die rückständige Kleie wiederholt mit 90—95procentigem Alcohol auskocht, die alcoholische Flüssigkeit siedend heiss filtrirt, und dann bis auf $^1/_6$ ihres Volumens abdestillirt, man überlässt den Rückstand der Ruhe, damit das Amygdalin zum Theil auskrystallisire, und fällt hierauf den in der Mutterlauge noch aufgelösten Theil des Amygdalins durch etwa ein halbes Volumen Aether aus. Sämmtliches Amygdalin sammelt man auf einem Filter und presst es zwischen weissem Filtrirpapier möglichst stark aus, damit das hartnäckig demselben anhängende fette Oel sich ins Papier einsauge. Um dieses vollständig zu entfernen, wird das ausgepresste Amygdalin in einer Flasche mit Aether geschüttelt und mit demselben so lange gewaschen, bis einige Tropfen auf einer Wasserfläche verdampft, keine sichtbare Oelhaut mehr zurücklassen. Darauf reinigt man das Amygdalin durch Umkrystallisiren aus siedend heissem, höchst rectificirtem Alcohol. Die Ausbeute beträgt $2^1/_2$ bis 3 Procente vom Gewichte der angewandten Mandeln.

Eigenschaften. Das Amygdalin bildet aus Alcohol krystallisirt blendend weisse, perlmutterglänzende Schuppen oder kurze Nadeln, eine bei 40° bereitete gesättigte wässerige Lösung gibt beim Erkalten grosse seidenglänzende Prismen, welche 6 Atome Krystallwasser enthalten, von welchen sie 2 Aequivalente über concentrirter Schwefelsäure verlieren. Das reine Amygdalin ist geruchlos, fetthältiges erlangt einen ranzigen Geruch, der Geschmack ist bittermandelartig, aber schwächer; in kaltem wasserfreien Alcohol ist es kaum löslich ($^1/_{240}$).

Verwandlungsproducte. Das Amygdalin enthält die Elemente von 1 Aeq. Bittermandelöl, 1 Aeq. Blausäure und 2 Aeq. Zucker ($C_{40}H_{27}NO_{22} = C_{14}H_6O_2 + C_2NH + 2\,(C_{12}H_{10}O_{10})$), kann aber auch als bestehend aus einer Cyanverbindung $C_{14}H_5$, C_2N und 2 At. Gummi $2\,(C_{12}H_{11}O_{11})$ betrachtet werden, in welch letzterem Falle durch Uebertreten von 2 Aeq. Wasser von dem Gummi zur Cyanverbindung Zucker, Bittermandelöl und Blausäure zum Vorschein kommen könnten. Mit beiden Betrachtungsweisen steht die Wirkungsweise der Säuren auf das Amygdalin im Einklang, es wird nach Wöhler's neueren Untersuchungen das Amygdalin durch concentrirte Salzsäure und wahrscheinlich auch durch alle anderen stärkeren Säuren in Mandelsäure (welche mit Bittermandelöl gepaarte Ameisensäure ist) und einen Huminkörper verwandelt, während der sämmtliche Stickstoff in Form eines Ammoniaksalzes ausgeschieden wird. Wird statt rauchender Salzsäure, salzsaures Gas in ein breiförmiges Gemenge von Amygdalin und Alcohol geleitet, so erhält man

keinen Huminkörper, aber auch keinen Zucker, sondern nur Salmiak und einen braunen Syrup, der wahrscheinlich Amygdalinsäureäther ist.

Die Amygdalinsäure ist stickstofffrei, sie bildet sich beim Kochen des Amygdalins in verdünnten wässerigen Auflösungen der Alkalien, und kann als mit Zucker gepaarte Mandelsäure betrachtet werden, denn sie enthält die Elemente von Bittermandelöl, Ameisensäure und Zucker $C_{40}H_{26}O_{24} + HO$ und entsteht aus dem Amygdalin, indem 1 Aeq. Ammoniak austritt und dagegen 2 Aeq. Wasser zu den übrigen Bestandtheilen des Amygdalins hinzutreten; ihre Salze sind nicht krystallisirbar, sie selbst bildet eine farblose, gummiähnliche, an der Luft zerfliessende Masse. Amygdalinsäure.

Die merkwürdigste Umsetzung erleidet das Amygdalin, wenn es mit dem in den süssen, so wie in den bitteren Mandeln enthaltenen Emulsin bei Gegenwart von Wasser zusammentrifft, indem es sich hierbei geradezu in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker umsetzt. Diese Umsetzung erfolgt so rasch, dass schon sogleich nach der Vermischung des Amygdalins mit kalt bereiteter Mandelmilch der Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Das Emulsin anderer Oelsamen, so des Mohn-, Rüb-, Senf- und Hanfsamens veranlassen das Zerfallen des Amygdalins in die genannten Verbindungen, wogegen wieder andere Arten des Pflanzeneiweisses diese Zerlegung nicht bewirken, und ebenso das Thiereiweiss, der Lab vom Kälbermagen, die Diastase u. s. w. sich unwirksam verhalten. Nach der stöchiometrischen Berechnung liefert 1 Aeq. wasserfreies Amygdalin (457 Gwthl.) 1 Aeq. (= 27 Gwthl.) Blausäure, sonach 100 Gwthl. des ersteren 5·9 Gwthl. der letzteren, oder nahe 17 Gwthl. Amygdalin geben 1 Gwthl. wasserfreie Blausäure. Da das Amygdalin aus wässeriger Lösung krystallisirt 6 Aeq. Wasser und aus einer weingeistigen Lösung (von 80 %) 4 Aeq. Wasser enthält, so muss auf diesen Umstand bei der Dosirung des Amygdalins Rücksicht genommen werden, denn im ersteren Falle erhebt sich das Aequivalent des Amygdalins auf 511 und im zweiten Falle auf 493, dem entsprechend liefern 100 Gewichtstheile eines mit 6 Aeq. Wasser krystallisirten Amygdalins 5·28 Gwthl., und 100 Gwthl. des mit 4 Aeq. Wasser krystallisirten Amygdalins liefern 5·47 Gwthl. wasserfreie Blausäure, somit entsprechen nahe 19 Gran vom ersteren und 18·2 Gran vom letzteren einem Gran wasserfreier Blausäure. Bildung von Blausäure.

Die Angabe der Pharmacopöe, dass 17 Gran Amygdalin einem Gran wasserfreier Blausäure entsprechen, bezieht sich sonach auf das vollkommen trockene, kein Krystallwasser enthaltende Präparat.

Physiologische Wirkungen. Das Amygdalin ist in kleineren Gaben für sich ohne Samenemulsionen genommen nicht giftig, wie die älteren theils an sich selbst (bis zu einer Drachme!) theils an Thieren vorgenommenen Versuche von Widtmann und Denk, und die neueren an Hunden angestellten Versuche von Frerichs und Wöhler ausser allen Zweifel gesetzt haben; Dosen von 3—5 Grammen brachten bei Hunden energische, denen einer Blausäure-Vergiftung ähnliche Wirkungen hervor, ohne dass sie aber den Tod zur Folge hatten. Der Athem roch nach Blausäure, so wie auch der Harn nach Vermischung mit einer Mandelemulsion.

Vorkommen. Das Amygdalin ist ein Product der Amygdaleen und der Pomaceen, das sich bereits im Herbste ablagert, wie Wicke's Untersuchungen dargethan haben, nach dessen Vermuthung das Amygdalin sich an der Pflanzenzellenbildung betheiligt. Das Destillat der Triebe nebst den noch unentfalteten Blättern und besonders stark das der Rinde, aber nicht das der Blüthenknospen von Sorbus aucuparia enthielt Oeltröpfchen (Bittermandelöl) und gab einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Bei Sorbus hybrida enthielt die frische Rinde wenig, die Knospen etwas mehr Blausäure, die Triebe, Blätter, Blüthen und die Rinde von Sorbus torminalis gaben Blausäure, dasselbe war der Fall bei Amelanchier vulgaris. Auch die Rinde von Colomaster vulgaris enthielt erheblich Blausäure und das Destillat Oeltröpfchen. Unter den Amygdaleen gaben die jungen Triebe von Crataegus Oxyacantha und Prunus Domestica Blausäure, die verschiedenen Theile von Prunus Cerasus und Prunus Mahaleb ergaben keine Blausäure, im Prunus Padus dagegen ist das Amygdalin durch die ganze Pflanze verbreitet; und wo überhaupt dies der Fall ist, findet es sich in den jungen Trieben am reichlichsten.

Prüfung auf Reinheit. Die Reinheit des Amygdalins, insbesondere von ranzigem Fett, erkennt man an der vollkommen klaren wässerigen Lösung, die bei einem Fettgehalte des Amygdalins immer trübe oder opalisirend erscheint; häufig lässt sich diese Beimengung schon am Geruch und Geschmack erkennen. Als das zuverlässigste Erkennungsmittel des Amygdalins steht die Eigenschaft, mit Mandelmilch zusammengebracht, sogleich den Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl zu entwickeln, oben an. Als reine stickstoffhältige organische Substanz muss dieselbe ohne Rückstand auf dem Platinblech verbrennen, in einem engen Glasröhrchen erhitzt unter den Producten der trockenen Destillation Ammoniak entwickeln, sich sehr leicht in Wasser und in siedendem,

höchst rectificirtem Weingeist lösen, die weingeistige Lösung muss beim Erkalten seidenglänzende Nadeln oder Blättchen abscheiden und auf Zusatz von Aether eine reichliche krystallinische Fällung bewirken.

---

51. Amylum Marantae.

Pfeilwurzelstärke.

Arrowroot.

Das aus den Zellen des Wurzelstockes von Maranta arundinacea Linn. einer auf den Antillen wachsenden Pflanze aus der Ordnung der Canaceen, ausgeschiedene Stärkmehl stellt ein sehr weisses, feines, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches nach Zusatz von Jod eine blaue Farbe annimmt.

10 Gran Pfeilwurzelstärke geben mit 2 Unzen siedendem Wasser einen schleimigen, durchsichtigen Kleister. Dieselbe Menge Kartoffelstärke auf gleiche Weise behandelt, zeigt dasselbe Verhalten, dieselbe Menge Weizenstärke aber gibt bei gleicher Behandlung einen zusammenhängenden, trüben, schleimigen Kleister.

Die Kartoffelstärke entwickelt mit ihrer gleichen Menge concentrirter Salzsäure vermischt, nach dem Verdünnen mit Wasser, einen krautartigen Geruch, der mit dem nach frisch zerschnittenen Vicebohnen sich vergleichen lässt.

Das Arrowroot unterscheidet sich nach seiner chemischen Zusammensetzung in Nichts von dem gewöhnlichen Stärkmehl, wie es in allen anderen Culturpflanzen vorkommt; es kann demselben auch keine grössere Nährfähigkeit zugeschrieben werden; höchstens könnte man es wegen seines Verhaltens zu heissem Wasser, mit dem es nicht nach Art der Cerealienstärke einen consistenten Kleister, sondern eine flüssig-schleimige Masse liefert, als verdaulicher und deshalb zu ärztlichen Zwecken dienlicher erklären.

Microscopischer Bau des Arrowroot.

Wolpers hat die microscopischen Verhältnisse des Arrowroot und aller Stärkearten, mit welchen es verfälscht wird, einem genaueren Studium unterworfen (Botan. Zeitg. 1851. Bd. X. pag. 329). Die Stärkekörnchen von Maranta arundinacea, der Mutterpflanze, von welcher das ächte Arrow Root stammt, sind kugelig oder eiförmig, grösser als die vom Weizen, kleiner als die von den Kartoffeln, gedrungener als letztere, weshalb auch ihr Kern mehr gegen

die Mitte zu liegt. Die concentrische Schichtenbildung ist zwar sehr fein, aber doch — wiewohl nicht so deutlich wie bei der Kartoffelstärke — zu sehen. Das entscheidendste Kennzeichen besteht in dem deutlich sichtbaren einfachen oder dreispaltigen Querriss, welcher vom excentrischen Kerne aus bis zur äussersten Schichte geht und blos den kleineren Körnchen zu fehlen scheint. Dieser Querriss findet sich nicht an den frischen, sondern nur an den getrockneten Körnchen, und scheint daher beim Trocknen zu entstehen.

der Stärke von Maranta indica,

Die Stärke von Maranta indica ist mannigfach geformt, ei-, pauken-, birnförmig, oft erscheinen zwei oder drei drusenartig verwachsen, oder zu keilförmigen, an der breiten Seite tief ausgerandeten, am spitzen Ende abgestutzten Körnchen verwachsen.

der Kartoffel,

Die Kartoffelstärke bildet grössere kugel- oder eiförmige Körnchen, mit sehr deutlicher concentrischer Schichtung, der Kern liegt gegen die Spitze zu, selbst beim scharfen Trocknen entstehen nicht die charakteristischen Risse, wie sie am Arrowroot erscheinen, dagegen verschwinden die Schichten ganz oder sie werden wenigstens undeutlich, und der excentrische Kern erscheint als eine grosse runde oder längliche Höhle, und im Innern erkennt man zwei in einem spitzen Winkel vom Kern divergirende, aber nicht bis zur äussersten Schicht sich erstreckende Längenrisse.

von Zea Mais,

Die Stärke der Samen von Zea Mais wird am häufigsten dem Arrowroot substituirt, ihre Körner sind fast sämmtlich gleich grosse (kleiner als die echten), länglichte Kügelchen, oder zuweilen birnförmig mit einer grossen Centralhöhle, von der strahlenförmige Risse ausgehen. Sämmtliche Körnchen sind viel kleiner als die echten Arrowrootkörner.

vom Tahiti Arrowroot,

Das Tahiti Arrow Root ist die Stärke von Tacca pinatifida und häufig in grosser Menge dem echten Arrowroot beigemengt. Ihre halb ei- oder paukenförmigen Körnchen haben eine 2-, 3- bis 4seitige Endfläche, nebstbei finden sich kleinere kugelige Körner mit abgestutzter Endfläche, zuweilen sitzen 2 Körnchen mit ihrer Endfläche zusammen und bilden so ein grösseres eiförmiges Korn. Der Kern liegt der paukenförmigen Rundung zunächst, die concentrische Schichtenbildung ist undeutlich, der Querriss stark.

Die Tapiokastärke von Janipha Manihot hat nebst eiförmigen und kugeligen Körnern, halbkugelige oder in die Länge gezogene halbeiförmige Körner, welche eine grosse bis zur abgestutzten Fläche sich

erstreckende Centralhöhle zeigen, und dadurch im Aussehen einem dickrandigen Kessel gleichen.

vom ostindischen Arrowroot.

Die Körnchen des ostindischen Arrowroot, welches von Curcuma leucorrhiza und C. angustifolia, vielleicht auch von Canna glauca gewonnen wird, sind durchschnittlich grösser, als die vom westindischen Arrowroot, verschieden geformt; die Körner von Curcuma leucorrhiza sind nach Wolpers grosse, flache, ei- oder fast spatelförmige, an der einen Seite plötzlich verschmälerte Scheiben mit sehr vielen concentrischen Schichten und einem dem verschmälerten Ende nahe gelegenen Kern.

Der Name Arrowroot — Pfeilwurzel — wird der Pflanze und ihren Provenienzen von den Engländern gegeben, weil die Indier dem Wurzelsafte dieser Pflanze die Eigenschaft zuschreiben, die durch vergiftete Pfeile gesetzten Wunden zu heilen.

Die verschiedene Geruchsentwicklung beim Behandeln mit Säuren ist unsicher.

Auf das von der Pharmacopöe angegebene Verhalten der Kartoffelstärke zu concentrirter Salzsäure ist kein besonderes Gewicht zu legen, die Charakterisirung eines wahrgenommenen Geruches ist eine viel zu subjective, und hängt viel zu sehr von der Schärfe und Uebung der Geruchsempfindung ab, als dass ein übereinstimmendes Urtheil zu erwarten wäre; überdies wird angegeben, dass die Kartoffelstärke mit Salzsäure angerührt den Geruch nach Ameisensäure, das Arrowroot dagegen den Geruch nach frisch zerschnittenen Bohnen wahrnehmen lasse. Somit gerade das Gegentheil! —

---

52. Amylum Tritici.

Weizenstärke.

Die in eigenen Fabriken aus den Samen von Triticum sativum Linn. aus der Ordnung der Gräser dargestellte Stärke, wird in kleinen, sehr leicht zu Pulver zerreiblichen Stücken verkauft. Sie soll sowohl getrocknet, als mit heissem Wasser vermischt vollkommen geruchlos sein.

Die Gewinnungsweise, so wie das Aussehen und die allgemeinsten Eigenschaften der Stärke, wie sie im Handel vorkommt, können aus dem gemeinen Leben bekannt als keiner weiteren Erörterung

bedürftig hier übergangen werden. Sowohl für den Apotheker als für den Arzt aber ist die Kenntniss des inneren Baues der Stärkekörnchen, wie sie sich in den Cerealien finden, von praktischem Werthe, weshalb im Folgenden Schwerdtfeger's hierauf bezügliche Untersuchungen über das Getreidemehl (Journal für prakt. Pharm. XXVI. 8) auszugsweise mitgetheilt werden sollen. Schwerdtfeger hat die Stärke der 3 Pflanzenfamilien, welche uns die wichtigsten Nahrungsstoffe liefern, einer microscopischen Prüfung bei einer 500fachen Vergrösserung unterzogen. Im Nachfolgenden bezieht sich die Vergleichung der Grössenverhältnisse der verschiedenen Stärkekörnchen auf diese Vergrösserung, die Angabe der Grösse der als hell und durchscheinend bezeichneten Oberfläche deutet die Ausdehnung der Centralhöhle, die Breite des dunkeln Randes die Stärke der concentrischen Schichtung an.

Microscopischer Bau der Stärke:

a. der Solaneen, *a.* Solaneen. Die grössten Körnchen der Kartoffelstärke erscheinen so gross wie eine Feuerbohne, sie sind vollkommen eirund, haben einen undurchsichtigen breiten Rand, eine ganz glatte Oberfläche, keine Risse und lassen nahe an der einen Spitze der eiförmigen Begrenzung einen dunkeln Kern deutlich wahrnehmen.

b. der Gramineen. *b.* Gramineen. 1. Triticumarten. Die Körnchen der Tri-

Triticumarten. ticumarten sind kreisrund und zeigen keinen dunkleren Kern, und nur ausnahmsweise an der hellen Oberfläche Risse; die von Triticum durum sind stecknadelkopf- bis linsen- und erbsengross, schmalrandig, doch eine deutliche Schichtung zeigend, von unebener heller bis undurchsichtiger Oberfläche ohne Quer- und Längenrisse. Die Körnchen von Triticum sativum (rothem Sommerweizen) haben dieselbe Grösse, einen dünnen Rand, eine helle und durchscheinende Oberfläche ohne Eindrücke, Risse oder Zeichnungen; die vom weissen Kolbenbartweizen sind etwas kleiner mit breiterem Rande, unebener, manchmal zerrissener Oberfläche; die Körnchen des Dinkels (Triticum Spelta) haben einen schmalen Rand, keine bemerkbare Schichtung, eine unebene, aber helle, risslose Oberfläche, die Körnchen von Triticum dicoccum haben die Grösse der vorigen, einen dünnen Rand, keine Schichtung, die Grössenabstufungen sind weniger bemerkbar, das Verhältniss der ganz kleinen Körnchen gegen die grösseren nimmt bedeutend ab. Die Körnchen von Triticum monococcum haben einen dünnen Rand und eine helle, risse Oberfläche.

2. Secale cereale Arten. Ihre Körnchen sind kugel- Secale cereale Arten
förmig, bei allen die linsen- bis erbsengrossen Körner gegen die kleineren weit vorherrschend, und zeigen gegen die Peripherie zu eine sehr schöne Schichtung, ihre helle Oberfläche zeigt vom Centrum aus Risse. Diese sind beim Winterroggen regelmässig kreuzförmig, beim Staudenroggen kreuz- und sternförmig, beim Bertholdroggen geradlinig und schneiden sich häufig in der Mitte, beim Staudenroggen ist der Rand weniger stark, als bei den vorigen.

3. Hordeumarten. Ihre Körnchen sind sphärisch, haben Hordeumarten
einen dünnen (Hord. vulgare und distichon) oder einen mittelmässig starken Rand (H. distich. long. und hexastichon), eine helle Oberfläche, keine Risse oder Zeichnungen, ihre Grösse ist der des Roggens gleich oder kleiner.

4. Die Loliumarten haben kugelförmige Stärkekörnchen; Loliumarten
die von Lolium arvense sind $^1/_4$ so gross, wie die vom Weizen, die von L. temulentum sind bemerkbar grösser, der Rand ist mittelmässig stark, die Oberfläche glatt, durchscheinend, ohne Zeichnungen, ohne Risse.

5. Die Avenaarten haben kreisrunde und kugelige Avenaarten.
Körnchen bis zur Grösse einer Linse, starkrandig, die Oberfläche von einigen Körnchen von Avena sativa alba zeigt unregelmässige Zeichnungen. Die Kügelchen vom schwarzen gemeinen Hafer sind ohne Risse und Unebenheiten.

6. Die Panicumarten zeigen vollkommen sphärische bis Panicumarten
hirsekorngrosse Körnchen mit glatter, rissloser Oberfläche, dünnem Rande, und häufig einen kleinen Punkt in der Mitte.

7. Die Körnchen der Oriza sind unregelmässig eckig, bis Oriza.
zur Grösse eines Hirsekorns, meist sind viele Körnchen traubig oder scheibenförmig zusammengedrängt, ihr Rand ist dünn, ihre Oberfläche uneben eckig, im Centrum enthalten sie häufig einen dunkeln Punkt.

8. Die Körnchen von Zea Mais sind sphärisch, aber Zea Mais.
durch starke Unebenheiten oft unregelmässig, eckig, kaum halb so gross, wie die Körnchen der Weizenstärke, sie zeigen einen mittelstarken Rand.

c. Papilionaceen. 1. Die Viciaarten haben eiförmige *c.* Papilionaceen
Körnchen mit deutlich vom Rande aus bemerkbarer Schichtung, Viciaarten.
einem der Längenachse paralellen Risse und mittelstarkem Rande, ihrer Grösse nach höchstens so gross, wie die einer Feuerbohne.

Bei der gemeinen Ackerbohne reicht der Längsriss weder oben, noch unten bis an den Rand, bei der blauen englischen Ackerbohne ist derselbe breit, manchmal zur Seite gebogen, bei der Narboneser Ackerbohne theilt er sich manchmal gabelig gegen die Spitze zu, bei Vicia Faba ist der Riss hufeisen- oder halbkreisförmig, oder es geht vom Mittelpunkte ein kurzer, aber breiter Riss aus; Querrisse fehlen bei allen.

Pisumarten. 2. Die Körnchen der Pisumarten sind gestreckt, eiförmig, der breite Längsriss ist manchmal seitwärts gebogen, meist geht er in einen Seitenriss aus, nur bei der breithälsigen Brockelerbse ist ein Seitenriss nicht bemerkbar, und das ganze Korn erhält durch den breiten Längenspalt auf der einen Seite das Aussehen einer Kaffeebohne. Die Schichtung ist bei allen deutlich, bei der Wetterauer Maierbse sehr feinlinig, der Rand bei allen schmal.

Ervumarten. 3. Die Körnchen der Ervumarten sind gestreckt eiförmig, der Rand ist stark, der Längenriss kurz, sehr schmal, Seitenrisse fehlen.

Lathyrusarten. 4. Die Lathyrusarten haben vollkommen eiförmige Körnchen, einen scharfen Rand, ebene Oberfläche, der Längenriss ist sehr dünn, kurz, einfach, aber nicht immer vorhanden.

Phaseolusarten. 5. Die Körnchen der Phaseolusarten sind eiförmig, oft bohnenförmig eingebogen, haben einen mittelstarken Rand, bemerkbare Schattirung, einen von der Spitze ausgehenden breiten, oft klaffenden Längenriss, der bei der weissen Feuerbohne (Ph. multiflorus) gegen die Mitte zu in eine rhombische Oeffnung übergeht. Seitenrisse fehlen.

Lupinusarten. 6. Die Körnchen der Lupinusarten sind breit eiförmig, haben einen breiten Rand, eine lineare Schattirung, einen breiten und gewöhnlich gespaltenen Längenriss.

Chemische und physicalische Eigenschaften. Von den wichtigeren Eigenschaften der Stärke mögen folgende erwähnt werden. Die Stärkekörnchen haben eine äussere, vom Wasser nicht leicht durchdringliche Hülle, welche sie vor der Auflöslichkeit im Wasser schützt, erst wenn die äussere Hülle geborsten ist, zergehen die inneren Schichten, und es bildet sich je nach der Natur der Stärke eine mehr oder weniger durchsichtige und glatinöse Masse, der Kleister. Die Kleisterbildung beginnt bei 60°. Die Stärke ist eine sehr hygroscopische Substanz, sie hält für sich an feuchter Luft getrocknet, 35 % Wasser zurück, von dem sie bei 20 % in trockener Luft aufbewahrt 18 % zurückhält, und das sie erst bei 125° völlig verliert. Lufttrockene Stärke wird bei 160° ohne weitere

sichtbare Veränderung in eine im Wasser und Weingeist vollkommen lösliche Substanz — Dextrin — verwandelt, bei vollkommen trockener Stärke beginnt die Dextrinbildung erst bei 200°. Die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Säuren, insbesondere Salpetersäure begünstigt diese Umwandlung sehr. Auch gewöhnlicher Kleister verwandelt sich an der Luft nach und nach in Dextrin und Zucker, und dieser in Milchsäure. — Uebrigens kann sich auch die Stärke unter ihre Zersetzung sehr begünstigenden Umständen unverändert behaupten, wie mich die Untersuchung des Mageninhaltes eines plötzlich verstorbenen Menschen belehrte, der zusammt dem Magen in einem mit Schweinsblase verbundenen und versiegelten Einsudglase über 4 Monate lang in gerichtlicher Verwahrung stand, bevor er zur chemischen Untersuchung zugesandt wurde, und in welchem sehr beträchtliche Mengen von Stärke sowohl durch Jod ausgefällt, als unter dem Microscope sehr deutlich erkannt werden konnten.

Eine Stärkekleisterlösung wird durch Baryt, Kalk und Bleisalze gefällt und aus dem Niederschlage kann die Stärke wieder unverändert abgeschieden werden. Mit Jod vereinigt sich die Stärke zu einer tief dunkelblau gefärbten Verbindung, die Farbe verschwindet beim Erhitzen bis auf 66°, tritt aber beim raschen Erkalten wieder auf. Quesneville hat die von Buchanan zuerst gegen Syphilis gebrauchte Jodstärke als Geheimmittel in 2 Formen in den Handel gebracht. Das Pulvis amyli jodati solubilis erhält man, indem 9 Theile mit Wasser befeuchtete Stärke mit 1 Theil Jod innig gemengt, und dann in einem Glaskolben 2—3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt werden, wobei das anfangs graue Gemisch eine tiefblaue Farbe annimmt und die anfänglich entwickelten Joddämpfe wieder absorbirt, die Stärke selbst in Wasser löslich wird. Aus dem Jodstärkepulver erhält man den Syrupus amyli jodati durch Auflösen von 25 Theilen desselben in 325 Theilen Wasser und Zusatz von 650 Theilen Zucker. Die Mischung wird in der Wärme des Wasserbades vorgenommen; höhere Temperatur darf nicht eintreten, sonst bildet sich Jodwasserstoff.

† 53. Aqua Amygdalarum amararum concentrata.

Concentrirtes Bittermandelwasser.

℞

Bittere Mandeln . . . . . *ein Pfund.*

Befreie sie durch Zerstossen und Auspressen, ohne dabei Wärme anzuwenden, vom fetten Oele, hierauf übergiesse sie mit

Brunnenwasser . . . . . *fünf Pfund.*

Macerire das Gemisch zwölf Stunden hindurch, dann ziehe . . *ein Pfund* ab.

Das erhaltene Wasser schüttele gut durch, damit sich das Oel auflöse, das etwa nicht gelöste Oel nehme ab.

Es werde in gut verstopften gläsernen Fläschchen an einem kühlen und dunklen Orte aufbewahrt.

Es stelle ein klares oder wenig milchiges Wasser von durchdringendem Bittermandelgeruch und -Geschmack dar; eine Unze dieses Wassers gebe 3 Gran Cyansilber.

Allgemeine Bemerkungen über dessen Blausäuregehalt.

Das Bittermandelwasser ist bezüglich des Gehaltes seiner zwei wesentlichsten Bestandtheile, dem Bittermandelöl und der Blausäure, ein sehr variables Präparat. Bei Anwendung derselben Sorte bitterer Mandeln und bei ganz gleicher Behandlungsweise fällt das Destillat verschieden aus, wie sich schon aus den verschiedenen Graden der Stärke und aus der Trübung sowohl unmittelbar nach der Darstellung, als auch während seiner Aufbewahrung augenscheinlich zu erkennen gibt. Dabei ist auch nicht zu übersehen, dass weder die verschiedenen Varietäten noch dieselbe Art der bitteren Mandeln in Folge bisher unbekannter Einflüsse in jeder Vegetationsperiode gleichviel Amygdalin enthalten, dass denselben häufig süsse Mandeln beigemischt sind, und schon deshalb kein immer gleichförmiges Präparat liefern können, bringt man hierbei noch in Anschlag, dass jede Aenderung im Verfahren einen Einfluss auf das Präparat übt, so wird man es begreiflich finden, wie schwer es sei, über die Wirksamkeit dieses Arzeneikörpers übereinstimmende ärztliche Erfahrungen zu machen. Eben aus diesen Ursachen hat man vorgeschlagen, ein Bittermandelwasser von constantem Gehalte an Blausäure uud Bittermandelöl darzustellen, indem je nach den Vorschriften der Pharmacopöe eine bestimmte Menge officineller Blausäure mit einer entsprechenden

Menge Bittermandelöl und Wasser vermischt werden sollten. Da ein Aequivalent Amygdalin 1 Aeq. Blausäure (= 27 Gwthl.) und 1 Aeq. Bittermandelöl (= 106 Gwthl.) liefert, und es mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, dass die Blausäure mit dem Bittermandelöl sich zu gleichen Aequivalenten zu einer eigenen Art von Verbindung vereinigt, welche auch im Bittermandelwasser enthalten sei, so ist Wigger's Vorschlag (Jahrb. 1851. pag. 32) wohl der richtigste, die Menge Blausäure und Bittermandelöl im Verhältnisse von 1 : 4 bei der Darstellung eines künstlichen Bittermandelwassers zu nehmen. Um jedoch auch hierbei nicht neue Schwankungen zu veranlassen, müsste vor allem völlig blausäurefreies Bittermandelöl angewendet werden. Dieses aber aus dem Handel zu beziehen, scheint schon aus dem Grunde nicht räthlich, weil in jüngster Zeit Nitrobenzol unter dem Namen Essence de Mirbane in den Handel gekommen ist, welches dem Bittermandelöl in seinen physicalischen Eigenschaften sehr nahe steht und als Surrogat desselben gilt, wiewohl der etwas abweichende Geruch von geübter Nase leicht erkannt werden kann. Eine solche künstliche Darstellung des Bittermandelwassers ist daher an zu viele Unzukömmlichkeiten geknüpft, als dass sie allgemeine Aufnahme finden könnte. Hat doch auch Liebig's und Wöhler's noch einfacherer Vorschlag 17 Gran Amygdalin mit einer Unze Emulsion aus 2 Drachmen bitteren Mandeln zu mischen, sich keines nachhaltigen Beifalls zu erfreuen gehabt! —

Was nun die Ausführung des von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Verfahrens selbst betrifft, so sind dabei folgende auf die Beschaffenheit des Präparates Einfluss nehmende Umstände zu beachten.

Verfahren bei der Bereitung

Man soll entfettete Mandeln anwenden, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass bei Gegenwart des fetten Oeles das Destillat ärmer an wirksamen Bestandtheilen wird. Das Auspressen muss bei Vermeidung von Wärme geschehen, weil einerseits durch die höhere Temperatur das Emulsin seine zerlegende Wirkung auf das Amygdalin einbüsst, anderseits dem ausgepressten fetten Oele der Geruch nach Bittermandelöl anhängt; die 12stündige Maceration ist empfohlen, damit die Zerlegung des Amygdalins vollständiger erfolge und die von der Pharmacopöe geforderte Stärke des Destillates um so zuverlässiger erreicht werde. Wenn gleich nicht in Abrede gestellt werden kann, dass der mit Wasser angerührte Mandelbrei ohne vorläufige Maceration ein brauchbares Destillat liefern könne, so ist es doch auch ebenso richtig, dass das Emulsin in der Hitze seine Wirkung

auf das Amygdalin verliert, dass bei älteren also stärker eingetrockneten Mandeln eine Art Aufschliessung dieser Einwirkung vorausgehen müsse, dass, wenn gleich die Wirkung des Emulsins bei Gegenwart von Wasser augenblicklich eintritt, doch zur Beendigung eine gewisse Zeit erforderlich ist, was sich schon daraus ergibt, dass aus einer Bittermandelemulsion noch Amygdalin dargestellt werden kann, wenn man das Emulsin kurze Zeit nach der Bereitung der Emulsion entfernt hat. Endlich ist es auch durch Versuche erwiesen, dass das Destillat reicher an Blausäure werde, wenn die Maceration längere Zeit angedauert hat.

Nöthige Wassermenge. Die Menge des Wassers hat auf die Stärke des Destillates keinen erheblichen Einfluss, wenn nur eine bestimmte Menge abgezogen wird, unerlässlich aber ist es, dass die zerstossenen Mandelkleien mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt werden; denn lässt man heisses Wasser auf die trockenen Mandelkleien einwirken, so erhält man ein sehr schwachriechendes blausäurearmes Destillat.

Die Menge des abzuziehenden Destillates normirt obige Vorschrift auf 1 Pfund. Bei gutem Gange der Operation kann auch eine grössere Menge abgezogen werden, nur ist es zweckmässig, die abdestillirte Flüssigkeit partienweise aufzusammeln. In der Voraussetzung, dass die bitteren Mandeln 3 Procent Amygdalin enthalten, könnten nach der Berechnung nahezu 23 Unzen Bittermandelwasser von der geforderten Stärke aus einem Pfunde Mandeln gewonnen werden, bis zu diesem Punkte lässt sich wohl die Ausbeute nicht bringen, aber ebenso wenig hat ein in analytischen Bestimmungen gewandter Pharmaceut nöthig, den ganzen nahe 11 Unzen betragenden Ueberschuss verloren zu geben.

Destillation. Bei der Destillation der Mischung hat man mit zwei grösseren Schwierigkeiten zu kämpfen; die eine besteht in dem leichten Anbrennen des Mandelbreies, die zweite in dem starken Aufschäumen der Masse besonders zu Anfang der Destillation. Die verschiedensten Abhülfen sind dagegen empfohlen worden. Die sichersten Mittel das Anbrennen zu verhüten liegen *a.* in der Dampfdestillation, wenn man über einen Apparat der Art verfügen kann; *b.* in der Anwendung eines Chlorcalciumbades. Geübte und mit der Feuerung vertraute Praktiker finden in der freien Destillation aus der Blase keine besonderen Schwierigkeiten, man behilft sich dabei nach Veling's Rath damit, dass man den Boden der Blase mit einer mehrere Zoll hohen Sandschichte und diese mit Wasser überdeckt, und darauf den Man-

delbrei einträgt; Mohr ersetzt den Sand durch eine dicke Strohlage, welche mit einem feuchten groben Tuche überdeckt wird. In beiden Fällen findet die Bildung des Wasserdampfes am Boden der Blase statt und bei geregelter Feuerung ist ein Anbrennen des Mandelbreies nicht leicht möglich, ein in die Destillirblase eingesetzter Siebboden würde denselben Zweck noch sicherer erreichen lassen und eine Dampfdestillation ersetzen, denn alle Wasserdämpfe müssen bei dieser Einrichtung die Breimasse durchpassiren und diese kann an den Wandungen der Destillirblase nirgends anliegen.

Das starke Aufschäumen der Masse besonders in dem Momente, wo der Inhalt zum Kochen kommt, wird durch die langsame Gerinnung des Eiweisses, wodurch die breiige Masse einen grösseren Zusammenhang erhält, bewirkt. Am häufigsten pflegt man diesen Uebelstand dadurch zu beheben, dass man die Mandelkleien zuerst nur mit wenig Wasser in der Destillirblase macerirt, dann letztere gelinde anwärmt, hierauf den Rest des Wassers kochend heiss zugiesst, und sogleich die Destillation beginnt, dadurch coagulirt das Eiweiss zu dichteren, weniger zähen Klümpchen und die gleichförmige Temperatur der Masse begünstigt das allseitige Entweichen der Dämpfe. Man hat auch empfohlen, das Eiweiss durch einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure zu coaguliren, und allerdings verhält sich diese Säure bei ihrer grossen Verdünnung indifferent gegen die Blausäure und das Bittermandelöl, jedenfalls aber dürfte dieser Zusatz erst dann geschehen, wenn durch eine vorläufige Maceration bereits die Umwandlung des Amygdalins stattgefunden hat, im Gegentheile würde das Destillat arm an wirksamen Bestandtheilen, weil durch die Verbindung des Emulsins mit der Schwefelsäure auch die Wirkung des letzteren auf das Amygdalin aufgehoben würde.

Zusatz von Weingeist.

Nach den Vorschriften vieler Pharmacopöen wird dem Mandelbrei auch Weingeist zugesetzt. Im Verhältnisse zur grossen Menge Wasser verschwindet die Wirkung des Alcohols auf das Emulsin, und man kann dessen Anwesenheit während der Destillation als geradezu indifferent betrachten, was schon daraus erhellt, dass der Blausäuregehalt des Destillates nicht erheblich grösser und auch nicht geringer ausfällt, wenn man den Mandelbrei mit Wasser allein gemischt der Destillation unterwirft. Auf die bessere Haltbarkeit des Präparates nimmt der Alcohol auch keinen Einfluss, gut bereitetes an einem kühlen Orte in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrtes Bittermandelwasser, das keinen Alcohol enthält, bleibt ebenfalls einige Jahre

ganz unverändert; ja man will sogar gefunden haben, dass der Weingeist die Zersetzung des Bittermandelwassers eher befördert als verlangsamt. Den einzigen aber sehr unwesentlichen Dienst, welchen der Alcohol zu leisten vermag, ist der, dass er die Auflösung des Bittermandelöls begünstigt, und sonach zur Klarheit des Präparates beiträgt.

Eigenschaften. Das Bittermandelwasser ist auch bezüglich seiner physicalischen Eigenschaften ein sehr variables Präparat. Sogleich nach der Bereitung ist es meistens trübe, klärt sich aber nach einigen Tagen, und hält sich dann oft lange Zeit klar; bisweilen tritt aber, ohne dass eine besondere Veranlassung aufzufinden wäre, wieder eine Trübung ein, die dann nicht mehr verschwindet, sondern immer mehr fortschreitet und eine gelbliche, zähe, wachsartig aussehende Masse absetzt, diese enthält Stickstoff, denn verpufft man dieselbe mit Kalium in einem Glasröhrchen, zieht die verpuffte Masse mit Wasser aus und setzt man zur wässerigen Lösung Eisenvitriol, und dann überschüssige Salzsäure, so erhält man Berlinerblau.

Verhalten zur Silberlösung. Eigenthümlich ist das Verhalten des Bittermandelwassers zur salpetersauren Silberlösung. Diese bewirkt nämlich entweder nur eine unvollständige oder gar keine Fällung von Cyansilber, wenn nicht zugleich etwas Ammoniak zugesetzt wird; der Grund dieses Verhaltens liegt darin, dass die Blausäure mit dem Bittermandelöl eine eigenthümliche Verbindung bildet; ist mehr Blausäure als Bittermandelöl vorhanden, so wird durch salpetersaures Silberoxyd die überschüssige Blausäure sogleich, die mit dem Bittermandelöl verbundene aber erst nach Zusatz von Ammoniak gefällt, ist dagegen Bittermandelöl überschüssig vorhanden, so erfolgt durch salpetersaures Silberoxyd erst dann die Ausscheidung von Cyansilber, wenn durch Ammoniak die Verbindung der Blausäure mit dem Bittermandelöl zerlegt wurde; zuviel Ammoniak darf jedoch hierbei nicht zugesetzt werden, da das Cyansilber sich im überschüssigen Ammoniak löst, man säuert daher nach der Fällung des Cyansilbers durch einige Tropfen Salpetersäure die Flüssigkeit an.

Blausäuregehalt. Die Pharmacopöe fordert von dem Bittermandelwasser, dass eine Unze 3 Gran Cyansilber liefere. 3 Gran Cyansilber entsprechen 0·6 Gran wasserfreier Blausäure, es enthalten sonach 100 Theile Bittermandelwasser 0·25 Theile Blausäure. Da die officinelle Blausäure 2 Procent enthalten soll, so ist sie gerade 8mal so stark, als das Bittermandelwasser. Die Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bit-

termandelwasser wird ganz nach demselben Verfahren ausgeführt, wie pag. 87 u. s. w. ausführlich angegeben wurde; nur tritt hierbei die Modification ein, dass man nach der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd aus dem vorher erwähnten Grunde einige Tropfen Ammoniak zur Probe setzen muss. Die Liebig'sche Probe wird ganz in derselben Weise vorgenommen, nur wendet man wegen der grossen Verdünnung des Präparates eine Zehntelsilberlösung an, um die möglichen Beobachtungsfehler in engere Grenzen zu bringen.

Verschiedenheit in den officinellen Präparaten.

Von dem früheren Präparate weicht das nach der neuen Vorschrift bereitete Bittermandelwasser vorzüglich dadurch ab, dass es keinen Weingeist enthält, und dass der Blausäuregehalt normirt ist, während früher keine bestimmte Vorschrift darüber vorlag; das Verhältniss der angewandten bitteren Mandeln zum Destillate ist in beiden Vorschriften dasselbe. Ueberhaupt halten fast alle Pharmacopöen an dem Grundsatz fest, dass eine den bitteren Mandeln gleiche Gewichtsmenge Destillat abgezogen werden sollte, nur nach der französischen Pharmacopöe werden auf 1 Theil Mandelkuchen 2 Theile Destillat abgezogen, somit ein viel blausäurehältigeres Präparat dargestellt. Fast allgemein ist ein Zusatz von einigen Unzen Weingeist vorgeschrieben. Auffallend gegenüber diesen übereinstimmenden Bestimmungen divergiren die Pharmacopöen in der Forderung, wie viel Blausäure das Bittermandelwasser enthalten soll. Preussen fordert von dem Präparate, dass 1 Unze $3\frac{1}{2}$ Gran Cyansilber (= $\frac{7}{10}$ Gr. Blausäure) gebe, Hannover und Hamburg normiren den Blausäuregehalt per Unze auf $\frac{1}{2}$ Gran, nach der sächsischen Pharmacopöe sollen 4 Unzen Präparat 4—5 Gran (= 1 Gr. Blausäure) Cyansilber liefern, Schweden will, dass 1 Unze Bittermandelwasser 1 Gran Blausäure enthalte, Russland will aus 1000 Theilen des Präparates $7\frac{1}{2}$ Theil Cyansilber (1·5 Blausäure) erhalten. Und demungeachtet sind die Bereitungsvorschriften alle gleich und keine gibt an, wie der geforderte Blausäuregehalt im Präparate zu erreichen und auszumitteln sei. Bei einer solchen Sachlage ist mit Grund anzunehmen, dass nicht blos in den Apotheken verschiedener, sondern selbst derselben Länder das Bittermandelwasser von dem wechselndsten Blausäuregehalt sich vorfinde, und es kann nicht weiter befremden, wie die Erfahrungen der Aerzte über die Wirkungen dieses Heilmittels so diametral auseinander gehen können.

Prüfung auf Reinheit.

Bei der Prüfung dieses Präparates auf seine Güte ist nicht blos auf den Blausäuregehalt, sondern auch auf die Anwesenheit

von Bittermandelöl Rücksicht zu nehmen. Die Gegenwart dieser Verbindung lässt sich am kürzesten derart ausmitteln, dass man aus einer grösseren Probe des Bittermandelwassers die Blausäure durch salpetersaures Silberoxyd ausfällt; die vom Cyansilber abfiltrirte Flüssigkeit riecht noch ganz deutlich nach bitteren Mandeln und gibt ein ähnlich riechendes Destillat. Verdünnte Blausäure, die dem Bittermandelöl substituirt sein könnte, verliert nach der Fällung mit salpetersaurer Silberlösung ihren Geruch völlig. Noch ist bei der Prüfung dieses Präparates auf einen allfälligen Metallgehalt Rücksicht zu nehmen, welcher von der Löthung des Destillirgefässes ins Präparat gelangen könnte. Bleihältiges Bittermandelöl ist mir bereits vorgekommen. Verdunstet man eine Probe zur Trockene, so bleibt bei beträchtlicherem Gehalte an nicht flüchtigen Substanzen ein deutlich wahrnehmbarer Rückstand, der mit einigen Tropfen Salpetersalzsäure befeuchtet, und dann mit etwas Wasser erwärmt mit Schwefelwasserstoff auf Metalle im Allgemeinen und, sind diese nachgewiesen, mit Ammoniak auf Kupfer und mit Schwefelsäure auf Blei insbesondere geprüft werden kann. Ich habe mich indess überzeugt, dass man in einer mit Salzsäure angesäuerten Probe die Gegenwart von Metallen durch Schwefelwasserstoff direct entdecken kann, so dass nur behufs einer weiteren Prüfung das Abdampfen nöthig wird.

Bittermandelöl. Bittermandelöl, Benzoylwasserstoff $C_{14}H_6O_2$ Das Bittermandelöl bereitet man aus den bitteren Mandeln dadurch, dass man zuerst Bittermandelwasser darstellt und aus diesem durch wiederholte Cohobation das ätherische Oel, welches in den ersten Antheilen des Destillates enthalten ist, abscheidet. Durch Sättigen des Bittermandelwassers mit Kochsalz wird die vollständigere Abscheidung des Oeles befördert. Das so gewonnene Bittermandelöl ist stets blausäurehältig; um es von dieser zu reinigen, digerirt man es mit Quecksilberoxyd, Kalk, etwas Eisenchlorür und einem ihm gleichen Volumen Wasser, und unterwirft dieses Gemisch der Destillation (Grindlay). Bertagrini empfiehlt 1 Volum Bittermandelöl mit 3—4 Volumen einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsauren Natron (27—30° Beaumé) zu schütteln und die hierbei gebildeten Krystalle, welche aus Bittermandelöl und dem schwefligsauren Natron mit 2 Aeq. Wasser bestehen, von der Mutterlauge, welche fast alle Blausäure und Benzoesäure enthält, zu trennen, auf einem porösen Stein zu trocknen, in einem Trichter mit kaltem Weingeist zu waschen, dann nach abermaligem Trocknen in möglichst wenig kaltem Wasser zu lösen, und dann durch kohlensaures Kali das Bittermandelöl auszuscheiden.

Von Blausäure gereinigt ist das Bittermandelöl nicht im geringsten giftig, es geht als Hippursäure mit dem Harne wieder ab.

Das Bittermandelöl entsteht bei der Oxydation des Zimmtöls oder Benzoe-

harzes mit Salpetersäure, des Styracins mit Chromsäure, der eiweissartigen Substanzen mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäure.

Es ist als bemerkenswerth hervorzuheben, dass das Bittermandelöl, wie es aus den verschiedenen Drupaceen erhalten wird, verschiedene Umwandlungs- und Zersetzungsproducte liefert, es muss demnach das Bittermandelöl entweder in verschiedene isomere Verbindungen übergehen, oder die aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen Oele sind ungeachtet ihrer gleichen Zusammensetzung verschiedene Körper. Die geringe Menge und die Kostspieligkeit des Untersuchungsmateriales haben bisher die schwebenden Fragen noch unerörtert gelassen.

Das rohe Bittermandelöl ist farblos oder gelb (nach längerer Aufbewahrung), riecht eigenthümlich stark aromatisch, schmeckt brennend bitter, ist spec. schwerer als Wasser, siedet über 100° und verwandelt sich an der Luft in Benzoesäure, es enthält immer Blausäure und gewöhnlich auch Benzoesäure und Benzimid (?). Das gereinigte Bittermandelöl ist farblos, dünnflüssig, stark lichtbrechend, spec. Gew. 1·043, leicht entzündlich; in blausäurehältigem Wasser ist es etwas leichter als in reinem Wasser löslich.

Das Bittermandelöl wird sowohl für sich, als auch in Berührung mit alkalischen Lösungen durch Aufnahme von Sauerstoff in Benzoesäure verwandelt; an diesem Verhalten lässt sich die Gegenwart von Bittermandelöl leicht erkennen. Reines Bittermandelöl verwandelt sich in einer Lösung von Cyankalium, blausäurehältiges in einer alkalischen Flüssigkeit beim Erwärmen auf 70° in wenigen Minuten in einen ihm polymeren Körper Benzoin $C_{28}H_{12}O_4$. Salpetersäure wirkt nur langsam oxydirend auf reines Bittermandelöl, enthält dasselbe Weingeist, so tritt stürmische Oxydation unter Entwicklung rother Dämpfe auf. Ammoniak veranlasst die Bildung mehrerer Producte, die alle noch nicht genügend studirt sind, und unter welchen das Hydrobenzamid $C_{42}N_2H_{18}$ das wichtigere ist, ihm isomer ist das Amarin, welches gleichfalls aus Bittermandelöl bei Einwirkung von Ammoniak erhalten werden kann, aber von jenem sich durch basische Eigenschaften unterscheidet, wogegen das Hydrobenzamid eine indifferente in Wasser unlösliche, in Aether lösliche krystallisirbare Verbindung darstellt, welche sich beim Kochen mit Kalilauge gleichfalls in Amarin umsetzt. Chlorgas und in ähnlicher Weise Brom und Jod substituiren 1 Aeq. Wasserstoff im Bittermandelöl und bilden verschiedene Verbindungen, unter andern das Benzoylchlorid $C_{14}H_5ClO_2$, eine wasserhelle Flüssigkeit von Meerrettig ähnlichem Geruch, die sich mit Wasser in Benzoesäure und Salzsäure, mit Ammoniak in Benzamid $C_{14}H_5(NH_2)O_2$ umsetzt. Letzteres kann als die Amidverbindung der Benzoesäure angesehen werden und es zersezt sich in der That bei der Behandlung mit Kali in Benzoesäure und Ammoniak. Der Dampf des Bittermandelöls zerfällt beim Durchströmen über glühende Kohlen in Kohlenoxyd und Benzol $C_{12}H_6$. Das Benzol gibt an rauchende Salpetersäure 1 Aeq. Wasserstoff zur Bildung von Wasser ab und nimmt dagegen 1 Aeq. Untersalpetersäure auf, indem es sich in Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$ verwandelt. Diese Verbindung ist es, die in der Parfümerie als Oleum de Mirbane eine grosse Rolle spielt und das Bittermandelöl ersetzt. Das Benzol gewinnt man durch Destillation des Steinkohlentheers, indem es den zuerst übergehenden und auf dem Wasser schwimmenden Theil des Theeröles bildet; da es bei 80—81° siedet

lässt es sich durch fractionirte Destillationen leicht reinigen. Man bereitet das Nitrobenzol, indem man Benzol in kleinen Mengen nach und nach in rauchende Salpetersäure einträgt, dabei aber eine zu starke Einwirkung vermeidet, und daher die jedesmalige heftige Reaction abwartet, bevor neuerdings Benzol eingetragen wird. Das Nitrobenzol löst sich in der warmen Salpetersäure auf, scheidet sich aber beim Erkalten und noch mehr bei Zusatz von Wasser wieder aus. Man wäscht es, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Es stellt eine gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit von nahe denselben physicalischen Charakteren, wie das Bittermandelöl zeigt, dar. Spec. Gew. 1·209. Siedet bei 213°, erstarrt bei — 3°. Wasserstoff im status nascens und Schwefelwasserstoff entziehen ihm die 4 Aeq. Sauerstoff unter Bildung von Wasser, dagegen nimmt das Nitrobenzol 2 Aeq. Wasserstoff dafür auf und bildet die organische Base Anilin $C_{12}H_7N$. Auf diesem Verhalten beruht das Mittel die kleinste Spur Benzol oder Nitrobenzol zu entdecken, ersteres wird durch rauchende Salpetersäure und Erwärmen in letzteres verwandelt, dieses in ätherisch alcoholischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure in Verbindung gebracht und dadurch in Anilin übergeführt. Man sättiget die Flüssigkeit mit Kali, schüttelt mit Aether, der das Anilin auflöst, verdampft die ätherische Lösung und versetzt den Rückstand mit Bleichkalklösung, augenblicklich bilden sich purpurviolette Flocken.

---

54. Aqua Amygdalarum amararum diluta.

Verdünntes Bittermandelwasser.

℞

Concentrirtes Bittermandelwasser . . . *eine halbe Unze.*
Destillirtes Wasser . . . . . *zwölf Unzen.*

Ist im Augenblicke des Bedarfs zu bereiten.

Officinelle Präparate.

Eine ins homöopathische gehende Verdünnung! Das Präparat enthält 0·05 Procent Blausäure oder in $8\frac{1}{3}$ Loth des Präparates ist 1, somit in einer Unze $\frac{1}{4}$ (0·24) Gran Blausäure enthalten! Uebrigens sind auch die anderen Pharmacopöen, welche dieses Präparat adoptirten, hinter dieser Verdünnung nicht viel zurückgeblieben, ja den meisten ist selbst dieses Präparat noch zu stark! So z. B. darf in der hannoveranischen und hamburgischen Pharmacopöe nur $\frac{1}{4}$ Gran Blausäure in 16 Unzen verdünntem Bittermandelwasser enthalten sein, also in der Unze $\frac{1}{64}$ Gran, und die sächsische Pharmacopöe, welche in 4 Unzen concentrirtem Bittermandelwasser nur 1 Gran Blausäure zulässt, verdünnt 1 Theil von diesem mit noch 24 Theilen destillirtem Wasser, somit entspricht 12000 Gran des Präparates $\frac{1}{4}$ oder einer

Unze $^1/_{100}$ Gran Blausäure. Nach der schwedischen Pharmacopöe wird das verdünnte Bittermandelwasser aus 1 Theile concentrirtem und 16 Theilen Wasser bereitet, eine Unze desselben enthält $^1/_{17}$ Gran Blausaüre. Hessen lässt über 1 Pfund bittere Mandeln 24 Pfunde Wasser abziehen, das Destillat kann sonach in jeder Unze etwa $^3/_{100}$ Gran Blausäure enthalten, die schleswig-holsteinische Pharmacopöe lässt über 2 Pfund Mandeln 20 Pfund Wasser abziehen, ihr Präparat enthält demnach in einer Unze ungefähr $^6/_{100}$ ($^{66}/_{1000}$) Gran Blausäure.

Das verdünnte Bittermandelwasser lässt sich ohne Zersetzung seiner Bestandtheile nicht lange aufbewahren, das Bittermandelöl oxydirt sich theils zu Benzoesäure, theils wird es in den Umsetzungsprocess der Blausäure hineingezogen und in verschiedene nicht genügend bekannte Verbindungen umgewandelt. Es soll daher nach der Vorschrift der Pharmacopöe ex tempore nach den angegebenen Verhältnissen bereitet werden.

---

55. Aqua Anisi.

Aniswasser.

℞

Zerstossene gemeine Anissaamen	*ein Pfund.*
Gemeines Wasser	*zehn Pfund.*
Nach 12stündiger Maceration ziehe ab:	*sechs Pfund.*

Allgemeine Bemerkungen über die destill. Wässer.

Die Bereitung der destillirten Wässer ist eine so einfache Manipulation, dass sie keiner näheren Erörterung bedarf. Bei allen aromatischen Pflanzentheilen, welche weniger leicht flüchtige und zersetzbare ätherische Oele enthalten, ist die Dampfdestillation bei Bereitung der aromatischen Wässer jeder anderen Gewinnungsweise, insbesondere der Destillation aus der Blase oder Retorte, wobei sehr leicht Anbrennen stattfindet, vorzuziehen, denn man erhält an ätherischem Oele reichere und, wenn die Destillation mittelst stärker gespanntem Dampfe ausgeführt wurde, haltbarere Präparate, wenn anders die Ursache des baldigen Verderbens nicht so sehr in der Natur des ätherischen Oeles selbst, sondern in anderen mit dem Wasserdampfe theils verflüchtigten, theils mechanisch mitgerissenen schleimigen Bei-

mengungen gelegen ist; die Hitze des stärker gespannten Dampfes leistet nämlich dasselbe was eine zweite Destillation bewirkt, welche man als das beste Conservirungsmittel für wenig haltbare Wässer empfohlen hat. Keiner Erwähnung bedarf es wohl, dass eine mindestens 12stündige Maceration der Vegetabilien auf den Reichthum der aromatischen Wässer an ätherischem Oele grossen Einfluss nimmt, indem hierdurch die Substanzen gewissermassen aufgeschlossen ihre flüchtigen Bestandtheile an die Wasserdämpfe leichter abgeben. Häufig wird ein grösserer Kohlensaüregehalt des zur Destillation verwendeten Wassers als Ursache der bald eintretenden Verderbniss der aromatischen Wässer beschuldigt, und die badische Pharmacopöe weist gerade auf diesen Umstand hin, und empfiehlt an Kohlensäure reiches Wasser mit Kalkwasser so lange zu versetzen als Trübung erfolgt und den hierbei gebildeten Niederschlag zu entfernen. Durch Anwendung von weichem Regen- oder reinem Flusswasser wird man sich diese Arbeit ersparen können, wenn man überhaupt dieser Beimengung des Brunnenwassers einen so wichtigen Einfluss zugestehen zu müssen glaubt. Jedenfalls ist es wichtiger auf die gute Beschaffenheit des Destillirapparates sein Augenmerk zu richten, damit nicht in Folge von blei- oder kupferhältigen Helmen und Kühlröhren das Destillat mit diesen Metallen verunreiniget werde.

Zusatz von Weingeist.

Man hat zur besseren Conservirung der destillirten Wässer einen Zusatz von Weingeist empfohlen. Mit diesem Zusatz verhält es sich jedoch in ähnlicher Weise wie mit leicht oxydablen Körpern, durch welche man thierische Stoffe vor beginnender Fäulniss zu bewahren strebt. Da die häufigste Ursache des Abstehens der destillirten Wässer in einer langsamen Oxydation ihrer organischen Bestandtheile liegt, so wird allerdings der Weingeist für einige Zeit diese Zersetzung aufhalten, da er in sehr wässeriger Lösung sehr leicht oxydirt und in Essigsaüre verwandelt wird; ist aber seine eigene Umwandlung zu Ende, so hält er die weitere Umsetzung der übrigen organischen Bestandtheile des aromatischen Wassers nicht mehr auf, im Gegentheile kann er diese begünstigen, indem er den Umwandlungsprocess, den er selbst erleidet, auf die mit ihm in unmittelbarster Berührung stehenden Verbindungen überträgt oder übertragen kann. Jedenfalls ist das Präparat schon dadurch den ärztlichen Zwecken nicht mehr entsprechend, weil es Weingeist und Essigsäure enthält, die beide in einem tadellosen aromatischen Wasser nicht vorkommen dürfen.

Die Verderbniss der aromatischen Wässer charakterisirt sich da-

durch, dass sie beim Ausgiessen zähe und schleimig erscheinen, oft eine Färbung angenommen haben, widrig riechen, trübe werden, Bodensatz ablagern, Algen und schimmelartige Gewächse bilden, stärker sauer reagiren u. dgl. Je ärmer ein Wasser an ätherischem Oele ist, desto leichter unterliegt es dem Verderben.

Aus ätherischen Oelen erzeugte Wässer.

Um solche Wässer haltbarer zu bekommen, ist schon vor 40 Jahren von Sasse der Vorschlag gemacht und seitdem wiederholt angeregt worden, concentrirtere Wässer mittelst Weingeist herzustellen und diese bis zum vorgeschriebenen Grade mit reinem Wasser zu verdünnen. So destillirte Sasse die aromatischen Pflanzenstoffe mit der nöthigen Wassermenge, entfernte vom Destillate das ausgeschiedene ätherische Oel und rectificirte dann das Wasser, so dass er nur die ersteren Portionen sammelte, zu diesen fügte er das vom ersten Destillate abgenommene ätherische Oel und Weingeist, und zog davon einen aromatischen Spiritus ab, den er zur Darstellung des aromatischen Wassers ex tempore benützte. Krembs redet gestützt auf 33jährige Praxis diesem Verfahren das Wort, er bereitet sich seine Aquae medicatae in der Art, dass er z. B. 2 Pfund Flieder oder Chamillenblumen im Dampfapparate mit Wasser destillirt bis das Uebergehende geruchlos ist, er erhält 15—20 Pfund Destillat. Dieses mischt er mit 2 Pfund Alcohol von 33° B. und zieht dann 5 Pfund ab; diese bewahrt er auf und verdünnt bei jedesmaliger Anwendung 1 Theil davon mit 5 Theilen destillirtem Wasser, um das officinelle Präparat zu erhalten Er fand die Destillationsproducte nach 1—3jähriger Aufbewahrung noch vollkommen unverändert. Diese Angabe ist gewiss richtig für die Producte, welche der Einwirkung der Luft sorgfältig entzogen aufbewahrt wurden, dagegen säuert ein solches Präparat unfehlbar, wenn es wie dies bei häufigem Gebrauche nicht zu vermeiden ist, mit der Luft in häufige Berührung kommt. Ein anderer Vorschlag die aromatischen Wässer aus den ätherischen Oelen ex tempore zu bereiten, scheitert schon an der Schwierigkeit reine ätherische Oele aus dem Handel zu beziehen, und an der gegenwärtig noch sehr unzuverlässigen und lückenhaften Prüfungsmethode der ätherischen Oele auf ihre Reinheit. Die londoner Pharmacopöe vom Jahre 1836 ist in ihrer neuen Ausgabe vom Jahre 1851 bereits dieser Methode untreu geworden. Sie empfahl die aromatischen Wässer aus 1 Drachme des ätherischen Oeles durch sorgfältige Verreibung mit 1 Drachme Magnesia alba und 4 Pinten Wasser darzustellen. Da die Magnesia nur eine allfällig im ätherischen Oele vorhandene Säure,

nicht aber das Oel selbst aufzulösen vermag, sondern nur eine mechanische Vertheilung des Oeles begünstiget, so wurde von Pereira Porzellanthon statt der Magnesia zur Verreibung empfohlen; in der Pharmacopöe von 1851 erscheint aber nur mehr das Aqua anethi, carvi, cinnamomi, menthae piperitae und pimentae nach dieser Methode bereitet, die übrigen destillirten Wässer dagegen werden aus den Pflanzenstoffen unmittelbar dargestellt; statt der Magnesia ist Kieselerde als Verreibungsmittel empfohlen und 1 Gallone Wasser zur Verdünnung vorgeschrieben. Die Kieselerde und Magnesia werden durch Coliren von der Flüssigkeit getrennt. Aus allem was bisher über die Conservirung der destillirten Wässer gerathen und geschrieben wurde, ergibt sich nur eine praktische Wahrheit, die, dass die destillirten Wässer wegen ihrer leichten Verderbniss nicht in grossem Vorrath gehalten, sondern lieber öfter dargestellt werden sollen, und dass alle bisher empfohlenen Verbesserungsmittel entweder aus ärztlichen Gründen unzulässig, oder überflüssig, oder unwirksam sind, oder gar durch baldige Säurung der Güte des Präparates mehr Abbruch thun, als dies ohne dem Verbesserungsmittel geschehen wäre. In letzterer Beziehung verdienen Warrington's Versuche (Pharmaceutical Journ and Transact. IV. 558) Erwähnung; er fand, dass die reinen aromatischen Wässer von Dill, Kümmel, Nelkenpfeffer, Reinfarren und Zimmt sich 6—12 Monate unverändert und frei von Säuren zeigten, während Proben derselben Wässer mit Weingeist versezt und der Einwirkung der Luft nicht entzogen, nach 6 Monaten sämmtlich so sauer wurden, dass sie mit kohlensauren Alkalien aufbrausten. Der Versuch war ein praktischer, er sollte von Praktikern gewürdigt werden! —

Conservirungsmittel.

Nicht alle destillirten Wässer besitzen unmittelbar nach der Destillation den ihnen eigenthümlichen Geruch, so muss das Rosen-, Himbeeren-, Flieder- und Lindenblüthenwasser einige Zeit an der Luft stehen, bis es den eigenthümlichen Geruch entwickelt, und eben diese Wässer sind es auch, die am schnellsten verderben. Alte Wässer scheiden häufig Stearoptene oder harzige Körper ab, die bisweilen unter der Einwirkung des Lichtes wieder verschwinden, ölreiche Wässer lassen bei starker Abkühlung Oeltropfen auf der Oberfläche wahrnehmen, oder werden milchigt, trübe.

Verhalten der frisch bereiteten Wässer.

Die zweckmässigsten Aufbewahrungsorte für destillirte Wässer sind luftige, kühle Orte; in dumpfen Kellern verderben sie leicht.

Sauer gewordene destillirte Wässer werden gewöhnlich mit kohlensaurem Alkali oder mit Kalk- oder Bittererde neutralisirt, man ent-

deckt diesen Fehler beim Verdampfen einer grösseren Probe an dem bleibenden Salzrückstand; häufig geben frisch bereitete destillirte Wässer (wenn sie nicht durch Dampfdestillation gewonnen wurden) einen schwach brenzlichten Geruch, der sich aber nach einigem Stehen an der Luft verliert.

Jene Eigenheiten, welche die destillirten Wässer von den in ihnen enthaltenen ätherischen Oelen besitzen, werden um Wiederholungen zu vermeiden, bei den entsprechenden ätherischen Oelen ihre Erörterung finden.

---

56. Aqua antihysterica foetida.

Stinkendes Mutterwasser.

Aqua foetida Pragensis.

℞

Galbanum	*eine Unze.*
Stinkasand	*anderthalb Unzen.*
Myrrhe	*sechs Drachmen.*
Baldrianwurzel **Zittwerwurzel**	*von jeder zwei Unzen.*
Engelwurzel	*eine halbe Unze.*
Pfeffermünzblätter	*anderthalb Unzen.*
Quendelkraut **Römische Chamillenblüthen**	*von jedem eine Unze.*
Bibergail	*eine Drachme.*

Die zerschnittenen und zerstossenen Species gebe in eine Retorte und übergiesse sie mit

rectificirtem Weingeist	*anderthalb Pfund.*

Nach 24stündigem Stehen giesse *die nöthige Menge*

gemeines Wasser

hinzu und destillire *drei Pfund*

ab.

Es sei trübe, stark riechend, frei von aufschwimmendem Oele.

Ein seit 1780 obsolet gewordenes galenisches Präparat, an dem die Neuzeit mancherlei geändert und namentlich die Zahl der Ingre-

dienzen um mindestens ein halbes Dutzend verkümmert hat; namentlich ist das preussische Aqua Asae foetidae composita karg an Ingredienzen. Asand, Angelica, Calmus, von jedem drei Drachmen, mit gemeinem Wasser, das mit drei Drachmen höchst rectificirtem Weingeist gemischt ist, destillirt, müssen 6 Unzen trübes Wasser liefern; reicher bedacht ist das schleswig-holsteinische und hamburgische Präparat, beiden liegt obige Vorschrift zu Grunde, nur ist das Bibergail weggelassen, und in letzterem statt Quendel römischer Kümmel vorgeschrieben. Das Aqua antihysterica cum Castoreo wird ex tempore aus dem anderen bereitet, indem zu 4 Unzen desselben $^1/_2$ Drachme Tinct. Castorei canadensis gemischt wird. Die sächsische Pharmacopöe bereitet ihr Aqua antihysterica foetida gleichfalls nach obiger Vorschrift, lässt aber nebst Kümmel eine Unze Bibergail dazu verwenden, so dass das Präparat der Vorwurf zu grosser Wohlfeilheit kaum treffen dürfte.

---

57. Aqua aromatica spirituosa.

Geistig aromatisches Wasser.

Balsamum embryonis.

℞

Lavendelblüthen Salbeiblätter Melissenblätter Krausmünzenblätter	. . .	*von jedem vier Unzen.*
Muscatnuss Gewürznelken Muscatblüthe Zimmtcassienrinde Ingwerwurzel Fenchelsaamen	. . .	*von jedem zwei Unzen.*

Nachdem sie zerschnitten und zerstossen sind übergiesse sie mit

rectificirtem Weingeist	*vier Pfund.*
Gemeinem Wasser	*zwanzig Pfund.*

Nach 12stündiger Maceration ziehe *sechszehn Pfunde* ab.

Einstens ein beliebtes Mittel während der Schwangerschaftsperiode bei Frauen, jetzt ein Toiletteartikel, den sich die wenigen Pharmacopöen, wo er noch Aufnahme gefunden hat, in der Art bereiten, dass sie den Ingwer, die Muscatnuss, die Gewürznelken und die Muscatblüthe weglassen, statt Krausmünze Pfeffermünze und überdies Rosmarin nehmen, 6 Pfund Weingeist zusetzen und 12 Pfund abziehen.

---

58. Aqua Calcis.

Kalkwasser.

Aqua Calcariae.

℞

Frisch gebrannten Kalk . . . . . *ein Pfund.*

Besprenge ihn in einem Thongefässe mit

Gemeinem Wasser . . . . . *ungefähr sechs Unzen.*

Nachdem er vollständig gelöscht ist, mische

gemeines Wasser . . . . . *dreissig Pfund*

hinzu.

Bewahre ihn in einem Glasgefässe unter jeweiligem Aufschütteln auf.

Im Falle des Bedarfes giesse die klare Lösung vom Bodensatz ab, und folge sie filtrirt aus.

Eine klare, alkalisch schmeckende Flüssigkeit.

Allgemeine Erläuterungen.

Das Löschen des Kalkes ist eine aus dem gemeinen Leben so bekannte Sache, dass es wohl nicht nöthig ist, dieser Manipulation eine ausführliche Beschreibung zu widmen. Man gefällt sich indess auch in dieser so einfachen Operation Schwierigkeiten zu finden, und daher ist die Frage aufgeworfen worden, ob der Kalk mit viel oder mit wenig Wasser gelöscht werden soll. Die meisten Forscher entscheiden sich fürs erstere, indem sie angeben, dass, wenn der Kalk mit wenig Wasser in ein Pulver verwandelt, und dann mit mehr Wasser übergossen wird, sich Knötchen und Klümpchen bilden, die sich nicht mehr zertheilen lassen. Dieser Vorwurf ist dem Umstande entnommen, dass das trockene Kalkhydrat körnig ist, während das bei Gegenwart von viel Wasser gebildete Hydrat sich im Zustande der feinsten Ver-

theilung befindet. Immer ist es aber das Kalkhydrat, welches sich im Wasser löst, und da kann der dichtere Aggregatzustand des trockenen höchstens eine etwas längere Zeit zur Auflösung erfordern, als das im Wasser suspendirte, ein Umstand, auf den man bei Bereitung des Kalkwassers wohl nicht im Ernste ein hohes Gewicht legen wird. Eben so kleinlich erscheint es, warmes Wasser zum Kalklöschen zu empfehlen; es wird wohl auch mit kaltem Wasser gehen! —

Wichtiger ist es, einen fetten und noch nicht an der Luft zerfallenen (so will die Pharmacopöe den Ausdruck frisch gebrannt gedeutet wissen) Kalk zu verwenden, da dieser bereits in kohlensauren Kalk verwandelt, ein sehr schwaches Kalkwasser liefern würde. Die Pharmacopöe verlangt kein chemisch reines Kalkwasser, denn es gestattet die Anwendung von Brunnenwasser; um reines zu erhalten müsste das erste Kalkwasser, welches die Alkalien des Wassers und des gebrannten Kalkes enthält, entfernt werden.

Der Kalk löst sich in kaltem Wasser leichter als in heissem, daher trübt sich ein gutes Kalkwasser beim Erwärmen. Nach Dalton bedarf 1 Theil Kalk bei 15° C. 778 Theile und bei 100° 1270 Theile Wasser zur Lösung, nach Wittstein lösen 733, nach Mohr 716 Theile kaltes Wasser 1 Theil Kalk auf. Die wässerige Lösung muss in einem gut verschlossenen Glasgefässe bewahrt werden, indem sie in Berührung mit der Luft Kohlensäure aufnimmt und sich trübt Um ein stets gesättigtes Kalkwasser zu erhalten, ist die von der Pharmacopöe gegebene Vorschrift ganz zweckmässig, denn da das Kalkwasser mit überschüssigem Kalk in Berührung ist, so kann es in dem Verhältniss wieder Kalkhydrat auflösen, als sich kohlensaurer Kalk abschied, und man kann durch Nachfüllen von Wasser für lange Zeit den Bedarf mit dem aus 1 Pfund Kalk bereiteten Wasser decken.

Das Filtriren der Kalklösung geschieht der Art, dass man den Trichter mit dem genässten Filter unmittelbar in den Hals der Flasche, welche zur Aufnahme des Kalkwassers bestimmt ist, setzt und den Trichter selbst mit einer Glasplatte bedeckt. Ist das Kalkwasser vollkommen klar, so kann man auch mittelst eines Winkelhebers dasselbe nach Bedarf abziehen.

Eigenschaften. Das Kalkwasser reagirt alkalisch und schmeckt herbe schrumpfend, beim Verdampfen in einer kohlensäurefreien Atmosphäre liefert es Kalkhydrat in kleinen durchsichtigen hexaedrischen Krystallen. Grober Sand, Mergelpulver u. s. w. sind im Stande durch Flächenwirkung dem Kalkwasser den Kalk zu entziehen, daher eignet sich

nur ein von Thon, Mergel, Eisenoxyd möglichst reiner Kalk zur Bereitung des Kalkwassers.

---

59. Aqua carminativa simplex.

Einfaches Windwasser.

℞

Römische Chamillenblüthen . . . . . *ein halbes Pfund,*

Orangenschalen
Citronenschalen
Krausmünzenblätter
Kümmelsaamen
Koriandersaamen
Fenchelsaamen } . *von jedem anderthalb Unzen,*

werden zerschnitten und zerstossen, dann mit

gemeinem Wasser . . . . . *sechszehn Pfund*

übergossen und nach 24stündiger Maceration *acht Pfund*
abdestillirt.

---

60. Aqua carminativa regia.

Königliches Windwasser.

℞

Einfaches Windwasser . . . . *ein und ein halbes Pfund.*
Aromatischer Spiritus . . . . . *ein halbes Pfund.*
Weisser Zucker . . . . . *drei Unzen.*
Cochenille . . . . . *eine halbe Drachme.*

Das Gemisch filtrire nach 24stündiger Digestion.
Das Filtrat bewahre auf.

Zwei den Pharmacopöen des vorigen Jahrhunderts entnommene Präparate, bei welchen nur das Wermuthkraut ausgelassen ist, wahrscheinlich um dem besseren Geschmacke der Neuzeit zu huldigen.

---

61. Aqua Carvi.

Kümmelwasser.

Wird aus den zerstossenen Kümmelsaamen wie das Aniswasser bereitet.

Die deutschen Pharmacopöen haben auf dieses Präparat verzichtet; die Russen bereiten es sich aus dem Elaeosacharum wie das Aqua Anisi durch Auflösen von 2 Drachmen Oelzucker in 1 Pfund Wasser; die Schweden erzeugen sich das Präparat wie wir, die Engländer dagegen durch Verreibung des Kümmelöls (2 Fluiddrachmen) mit 2 Drachmen Kieselstein und 1 Gallone Wasser! —

---

62. Aqua Castorei.

Bibergailwasser.

℞

Zerschnittenes europäisches Bibergail .	*anderthalb Unzen.*
Gemeines Wasser	*sieben Pfund.*
Rectificirten Weingeist	*ein Pfund.*
Davon ziehe ab	*sechs Pfund.*

Erläuterungen. Ist in der neuen Vorschrift unverändert geblieben; in älteren Vorschriften und in der bairischen noch jetzt werden auf 1 Theil Bibergail 6 Theile Rautenkraut und 72 Theile säuerlicher Wein genommen, 24 Stunden digerirt, dann 72 Theile Wasser zugesezt und 72 Theile abdestillirt. Es ist klar, schmeckt geistig und riecht nach Bibergail. Von den Bestandtheilen des Bibergails ist in diesem Präparate nur das Bibergailöl, eine nach ihren chemischen Eigenschaften noch ganz unbekannte Substanz, und das Phenol (Carbolsäure) enthalten, welches von Wöhler im Castoreum aufgefunden und bei seinen gemeinschaftlich mit Frerichs angestellten Versuchen als eine sehr giftige Substanz erkannt wurde. Kaninchen, Meerschweinchen und Hunde, denen einige Tropfen Phenol mit Wasser verdünnt gegeben wurde, fanden nach weniger als einer Viertelstunde unter Convulsionen den Tod.

Das Phenol wurde übrigens auch im Kuh-, Pferde- und Menschenharn von Städeler aufgefunden; findet sich in den Producten der trockenen Destillation der Steinkohlen, des Holzes, der Knochen, des Benzoeharzes, der Salicylsäure, und des Salicins mit Kalk u. s. w. Von vielen Chemikern wird es mit dem Kreosot identificirt (vgl. diesen Artikel).

---

63. Aqua cerasorum nigrorum.

Schwarzkirschenwasser.

℞

Die zerstossenen Kerne der schwarzen Waldkirschen *zwei Pfund.*

Gemeines Wasser . . . . . *acht Pfund.*

Nach 24stündiger Maceration, während welcher die Mischung öfter aufgerührt wurde, ziehe ab *vier Pfund.*

Unterschied in den officinellen Präparaten.

Dieses Wasser ist im Vergleiche zum früheren vieles reicher an Blausäure, denn nach der Pharmacopöe von 1836 wurde ein Pfund Kirschkerne mit 12 Pfund Wasser angerührt und 8 Pfunde abgezogen; es ist demnach das neue Präparat viermal stärker als das alte. Demungeachtet bleibt es ein sehr verdünntes blausäurehältiges Präparat, denn in 4 Unzen dürfte kaum mehr als $^1/_8$ Gran Blausäure enthalten sein. Das Präparat ist überdies bezüglich seines Blausäuregehaltes sehr wandelbar, besonders wenn die Kerne von gedörrten Kirschen verwendet wurden, da die hierbei stattgehabte Einwirkung der höheren Temperatur zersetzend auf das Amygdalin wirken musste. In früherer Zeit hat man das Fleisch der Kirschen sammt den zerstossenen Kernen der Destillation unterworfen und dadurch die noch raschere Verderbniss dieses ohnehin wenig haltbaren Präparates befördert. In der badischen Pharmacopöe ist das nach der älteren Vorschrift bereitete Kirschenwasser aufgenommen, die bairische dagegen stellt ihr Präparat gleichfalls nach der neu aufgenommenen Vorschrift dar. In Preussen macht man sich ein Aqua cerasorum nigrorum amygdalata indem man über je 1 Pfund Kirschkerne und bittere Mandeln 24 Pfund Wasser abdestillirt. Allerdings ist noch nicht über alle Zweifel festgestellt, dass der Blausäure liefernde Körper der Kirschkerne derselbe sei, welcher als Amygdalin aus den bitteren Mandeln

dargestellt wurde, aber eben in Rücksicht dieses Umstandes erscheint es wenig gerechtfertigt eine Composition aus Arzeneisubstanzen darzustellen, die man entweder für identisch oder für verschieden halten muss; hält man sie für identisch, so genügt eines, hält man sie für verschieden, so ist es inconsequent die zu schwache Wirkung des einen durch das andere verstärken zu wollen.

Erläuterungen. Nach Zeller's Versuchen (Jahrbuch für prakt. Pharm. X. 146) liefert auch das Fleisch der Kirschen blausäurehältiges und ein anderes flüchtiges Oel von lieblichem Geruche, welcher auch dem aus den ganzen Früchten bereiteten Wasser den feineren lieblichen Geruch ertheilt, besonders wenn die frischen Früchte der Destillation unterworfen werden. Ein Jahr lang lässt sich das Kirschenwasser in vollen wohlgeschlossenen Gefässen ganz leicht aufbewahren. Kirschenwasser aus frischen Früchten bereitet und von je 1 Pfund 1 Pfund Wasser abgezogen, gab ein Präparat, das in 16 Unzen 0·553 Cyansilber lieferte, nach einjähriger Aufbewahrung lieferte 1 Pfund nur mehr 0·38 Cyansilber. 10 Pfund Waldkirschen liefern höchstens 2 Pfund und 12½ Unzen trockene Kirschen, und 1 Pfund Waldkirschen gibt 2·15 Unzen Steine und in diesen 4·5 Drachmen Kerne.

---

64. Aqua Chamomillae.

Chamillenwasser.

℞

Die getrockneten Blüthen der gemeinen Chamille *ein Pfund.*
Gemeines Wasser . . . . . *zwölf Pfund.*
Ziehe davon ab *vier Pfund.*

Das Präparat der vorigen Pharmacopöe ist in der neuen unverändert geblieben.

---

65. Aqua Chlori.

Chlorwasser.

Chlorina liquida. Aqua oxymuriatica. Liquor Chlori.

℞

Käufliche Chlorwasserstoffsäure . . . . . *drei Unzen.*

Gemeines Wasser
Gepulverten Braunstein } . . . . *von jedem eine Unze.*

Mische sie in einem geräumigen Glaskolben, der mit zwei Woulfischen Flaschen verbunden wird; die eine Flasche enthält

gemeines Wasser . . . . . *eine Unze,*

die andere

destillirtes Wasser . . . . . *zwei Pfund.*

Destillire bei gelinder Wärme bis sich kein Chlorgas mehr entwickelt.

Die Flüssigkeit der ersten Flasche wird weggegossen, die der zweiten Flasche in gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen und dunklen Orte verwahrt.

Es sei eine gelbliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, ekelerregenden schrumpfenden Geschmack und zerstöre die vegetabilischen Farbstoffe.

Die Darstellung des Chlorwassers kann in demselben Appa- Darstellung.
rate vorgenommen werden, der gewöhnlich bei der Ammoniakbereitung Anwendung findet, nur dass es überflüssig wäre den Entbindungskolben, welcher das chlorerzeugende Gemisch aufnimmt in ein Sandbad zu stellen, da man ganz unbedenklich denselben entweder der Hitze einer Weingeistflamme oder eines kleinen mit Kohlen geheizten Windofens aussetzen kann. Bezüglich des weiteren Verfahrens ist zu erwähnen, dass die Verdünnung der Salzsäure nur dann vorzunehmen ist, wenn sie sehr reichlich salzsaure Dämpfe ausstösst, welche, da die Einwirkung auf den Braunstein nicht mit einem Schlag vor sich geht, beim Erwärmen der Mischung sich in noch grösserer Menge Mischung.
entwickeln und mit dem Chlorgas in die Waschflasche übergehen, somit verloren würden. Das Braunsteinpulver soll nicht sehr fein, sondern grob körnig sein, damit es sich nicht zu einer zusammenhängenden Masse auf dem Boden des Glaskolbens ansetzen und so der Einwirkung der Salzsäure entziehen, nebenbei eine stärkere Erhitzung der Gefässwandungen, Aufstossen des Inhaltes oder gar in

Folge der ungleichförmig vertheilten Wärme ein Bersten des Gefässes veranlassen könne. Bei Anwendung eines grobkörnigen Pulvers kann die zugesetzte Salzsäure die Masse ungehindert durchdringen und dadurch ist ein Trockenbrennen des Braunsteins an einzelnen Stellen der Gefässwandung nicht leicht möglich. Nur bei Anwendung eines feinen Braunsteinpulvers findet beim ersten Erwärmen eine so rasche Gasentwicklung statt, dass ein Uebersteigen des Kolbeninhaltes zu besorgen wäre. Die Temperatur, bei welcher die Entwicklung des Chlors stattfindet, braucht nicht einmal den Siedepunkt des Wassers zu erreichen, man kommt mit der Wärme einer gewöhnlichen Spirituslampe vollkommen aus. Der besseren Vertheilung der Wärme wegen setze man die Entwicklungsflasche auf ein Drahtnetz oder ein Schutzblech.

Apparate und verschiedene Verfahrungsweisen

Um die Absorption des Chlorgases vollständig zu bewirken und nicht zuviel Chlorgas aus dem Apparate unabsorbirt entweichen zu lassen, wird man gut thun statt einer Absorptionsflasche zwei anzuwenden, die durch ein doppelt gebogenes Rohr mitsammen in Verbindung stehen, denn das Wasser absorbirt das Chlorgas nicht so rasch, wie es die Salzsäure oder das Ammoniak aufnimmt, es entweichen viele Blasen Chlorgas unabsorbirt in die Luft und belästigen dadurch den Darsteller des Präparates. Die Temperatur des Absorptionswassers soll nicht viel über 12 bis höchstens 15° C. steigen, sonst erhält man ein schwaches Chlorwasser. Eine Abkühlung des Absorptionsgefässes ist nicht nöthig, denn die bei der Absorption stattfindende Wärmeentwicklung ist unbedeutend, kaum bemerkbar. Die Operation muss im zerstreuten Tageslicht oder noch besser in einem wenig erleuchteten Locale vorgenommen werden.

nach Liebig,

Unter den verschiedenen Verfahren zur Bereitung des Chlorwassers ist das von Liebig sehr zweckmässig und für den Darsteller am mindesten belästigend. Liebig nimmt tubulirte mit ausgekochtem Wasser bis zur Hälfte des Halses gefüllte Glasretorten, legt sie mit der Wölbung am Halse auf einen Strohkranz, so dass Bauch und Hals nach aufwärts gerichtet sind, und leitet dann mittelst eines langen in den Bauch der Retorte reichenden Gasleitungsrohre Chlorgas ein bis das Wasser so weit verdrängt ist, dass es nahe an die Mündung des Retortenhalses tritt, in diesem Moment unterbricht man das Einleiten des Gases, indem man dasselbe in eine zweite ähnlich vorbereitete Retorte treten lässt. Mittlerweile begünstigt man durch gelindes Schütteln die Absorption des Gases in der ersten

Retorte, und leitet hierauf abwechselnd wieder Chlorgas ein, während man das Gas in der zweiten Retorte zum absorbiren bringt. Ist das Wasser vom Chlorgase gesättigt, so gibt man der Retorte ihre natürliche Stellung, lüftet den Tubus derselben und lässt durch sanftes Neigen das fertige Chlorwasser in die Standflaschen fliessen. Da das Chlorwasser beim Schütteln Chlor entlässt, so muss diese Operation sehr ruhig ausgeführt werden; man lasse den Strahl an der Wandung der Flasche abfliessen und nicht in das Gefäss plätschern.

nach Mohr.

Man kann auch nach Mohr das Absorptionswasser sogleich in einige Flaschen vertheilen (so dass jede Flasche höchstens bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist) und das Gasentbindungsrohr bis auf den Boden der Flasche reichen lassen, erscheint der leere Raum über dem Wasser vom Gase grünlich gefärbt, so entfernt man das Gasleitungsrohr, schliesst die Flasche, schüttelt tüchtig durch, lüftet aber zeitweise den Stopfen, damit Luft eintreten könne, und wiederholt dieses Verfahren so lange bis keine Absorption mehr stattfindet.

Erklärung des Vorganges.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf Braunstein bildet sich Wasser und Manganchlorid, indem 2 Aeq. der ersteren mit 1 Aeq. des letzteren in Gegenwirkung treten $MnO_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2HO$. Das Manganchlorid gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab, und zerfällt beim Erwärmen vollends in Manganchlorür (MnCl) und freies Chlor.

Ueber die relativen Mengen von Salzsäure und Braunstein lässt sich nur der allgemeine Grundsatz festhalten, dass man immer gut thut Braunstein im Ueberschusse anzuwenden. 1 Theil ganz reiner Braunstein würde 5 Theile Salzsäure vom spec. Gew. 1·16 fordern, da aber die im Handel vorkommenden Braunsteinsorten nicht frei von der Gangart sind, und die minder guten Sorten zum Theil aus Manganoxydhydrat, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk, Schwerspath, Quarz u. dgl. bestehen, so kann man nie die stöchiometrische Menge Salzsäure anwenden, und um ein Abdunsten freier Salzsäure zu verhüten wird man immer gut thun, die Menge derselben auf 3 Theile vom angewandten Braunstein zu beschränken. Ist man in der Lage häufig Chlorgas zu benöthigen, so ist Mohr's Vorschlag sehr praktisch, das Gasentwicklungsgefäss bis zum Halse mit erbsengrossen Braunsteinstücken zu füllen und darüber nur wenige Unzen Salzsäure zu giessen. Nach jedesmaliger Arbeit entleert man die Flüssigkeit und wäscht den rückständigen Braunstein mit Wasser ab; da die fremden insbesondere die kohlensauren Salze bei der ersten Behandlung mit Salzsäure vor allem gelöst werden, so erhält man bei den

nachfolgenden Operationen ein reineres Chlorgas und, wenn man darauf einen Werth legt, zugleich reine Manganlösungen, die zur Darstellung von Manganpräparaten benützt werden können, wenn nach solchen von Aerzten gefragt wird, was in neuerer Zeit vorkommt.

Eigenschaften. Das Chlorgas wird vom Wasser in nicht bedeutender Menge absorbirt; 1 Vol. Wasser von 10° C. nimmt 2·75 Vol. Chlorgas auf, über und unter dieser Temperatur weniger, daher muss das officinelle Chlorwasser gerade bei der gewöhnlichen Temperatur von 10—12° bereitet und an kühlen Orten, in Kellern, welche in unseren Ländern durchschnittlich die mittlere Temperatur von 10° C. besitzen, bewahrt werden. Leitet man in durch Eis abgekühltes Wasser Chlorgas ein, so bildet sich ein blassgelbes krystallinisches Chlorhydrat, das schon bei geringer Temperaturerhöhung unter Aufbrausen Chlorgas entlässt. Das in den Officinen vorräthige Chlorwasser verliert beim Stehen und öfterem Gebrauche nach und nach Chlor, so dass dessen Gehalt an Chlor ungefähr 2 Volumprocente beträgt, was gegen 3 Gran Chlor in einer Unze des Präparates entspricht. Das Chlorwasser lässt sich unverändert nur dann aufbewahren, wenn es schon vom Beginne seiner Darstellung an vor der Einwirkung des directen Sonnenlichtes geschützt wurde, denn durch dieses wird eine Zersetzung des Wassers veranlasst und Salzsäure gebildet. Hat einmal die Bildung der Salzsäure begonnen, so lässt sich dieselbe auch im Dunkeln nicht mehr ganz aufhalten. Damit erklären sich die vielen von Pharmaceuten gemachten und sich widersprechenden Beobachtungen, denen zufolge es dem Einen gelingt, sein Chlorwasser ein halbes Jahr und darüber unverändert aufzubewahren, während der Andere in kürzester Zeit Salzsäure hältiges Chlorwasser erhält.

Kriterien der Güte. Die Güte des Chlorwassers ergibt sich im gewöhnlichen Falle schon aus seiner Farbe und dem erstickenden Geruch, wenn man die geöffnete Flasche schüttelt; salzsäurehältiges Chlorwasser röthet zuerst das Lakmuspapier und wirkt langsam bleichend, um jedoch kleinere Mengen von Salzsäure auch entdecken zu können, muss die zu untersuchende Probe vor der Prüfung mit Lakmuspapier mit Quecksilber geschüttelt werden, um das Chlor zu entfernen, die rückständige ganz geruchlos gewordene Flüssigkeit zeigt dann die deutlichste saure Reaction. In Apotheken lässt sich die Güte des Chlorwassers an der Eigenschaft schnell prüfen, dass es Veilchen- oder Himbeersyrup bleicht, jemehr Syrup gebleicht wird, desto reicher an Chlor ist das Präparat. In Apotheken, wo das Chlor-

wasser während der Dispensation unvermeidlich mit dem Lichte in Berührung kommt, kann man, ohne unbillig zu sein, nicht darauf bestehen, dass das Präparat keine Spur Salzsäure enthalten dürfe, man kann es als zulässig erklären, wenn blaues Lakmuspapier gebleicht wird, ohne sich vorher zu röthen. Es ist fast noch allgemeine Gewohnheit der Aerzte, Chlorwasser mit gefärbtem Syrup zu verschreiben und sie tadeln häufig die Arznei, wenn sie ihre schöne Farbe eingebüsst hat. Das Dementi aber fällt auf den Arzt zurück, denn ein gutes Chlorwasser kann sich vegetabilischen Farbstoffen gegenüber nicht indifferent verhalten, und wenn man Chlor in den Organismus bringen will, soll man nicht dem Chlor in der Arzneiflasche Substanzen zusetzen, die dasselbe in Salzsäure umwandeln oder gar chemisch binden. Bei den bisherigen Verschreibungsweisen der Aerzte haben die Patienten meistens nur einige Gran Salzsäure in sehr verdünnter Lösung erhalten. Bei der Dispensation dieses Präparates sollte man selbst Korkstöpsel vermeiden.

Die quantitative Bestimmung des Chlors lässt sich nicht directe mit salpetersaurem Silberoxyd vornehmen, man muss früher das Chlorwasser mit Ammoniak neutralisiren, dann mit Salpetersäure ansäuern und erst hierauf die Silberauflösung zusetzen.

---

66. Aqua Cinnamomi simplex.

Einfaches Zimmtwasser.

℞

Zerstossene Zimmtcassienrinde	*ein Pfund.*
Gemeines Wasser	*zwölf Pfund.*
Nach 12stündigem maceriren ziehe ab	*sechs Pfund.*

Die unveränderte Vorschrift der vorigen Pharmacopöe. Frisch bereitet ist es milchigt trübe, setzt nach längerer Aufbewahrung schweres Oel ab und wird klarer, aber auch schwächer an Geruch und Geschmack, und reagirt in Folge der gebildeten Zimmtsäure sauer. Die französische Pharmacopöe lässt über 1 Pfund Zimmt 4 Pfund Wasser abziehen, die preussische dagegen 10 Pfund, dasselbe Verhältniss ist in Russland, Hessen und Baden angenommen. Das Ver-

hältniss von 1 Theil Zimmt zu 9 Theilen Destillat hat Baden, Hamburg, Schleswig-Holstein, Hannover, Sachsen; in Baiern ist das Verhältniss 1 : 8 angenommen, die englischen Pharmacopöen bereiten das Zimmtwasser aus dem Oele oder aus der Zimmtessenz.

67. Aqua Cinnamomi spirituosa.

Geistiges Zimmtwasser.

℞

Zerstossene Zimmtcassienrinde	*ein Pfund.*
Gemeines Wasser	*fünf Pfund.*
Rectificirter Weingeist	*ein Pfund.*
Nach 12stündiger Maceration destillire	*drei Pfund*

ab.

Auch dieses Präparat ist in der neuen Pharmacopöe unverändert geblieben. In allen angeführten Ländern, wo beim einfachen Zimmtwasser das Verhältniss der Zimmtrinde zum Destillat auf 1 : 8, 1 : 9 oder 1 : 10 festgesetzt ist, wird das weingeistige Zimmtwasser nach demselben Verhältnisse der Ingredienzen bereitet, nur dass zwei Theile Weingeist dem Wasser zugemischt werden; Preussen aber macht eine Ausnahme, es lässt auf 1 Pfund Zimmt 2 Pfund Weingeist nehmen und neun Pfund abziehen; Schweden bereitet sich sein Zimmtwasser aus 8 Theilen Zimmt, 16 Theilen Franzbranntwein auf 48 Theile Destillat, dem es Zucker zusetzt.

68. Aqua Cochleariae.

Löffelkrautwasser.

℞

Frisches Löffelkraut	*ein Pfund.*
Gemeines Wasser	*acht Pfund.*
Ziehe ab	*vier Pfund.*

Nur Baiern und Frankreich haben diesem Präparate einen Platz in ihrer Pharmacopöe gegönnt, aber beide destilliren von 1 Pfund Kraut nur die gleiche Menge Wasser ab.

69. Aqua destillata simplex.

Einfaches destillirtes Wasser.

℞

Gemeines Wasser . . . . . *nach Belieben*

destillire nach den Regeln der Kunst aus einer sehr reinen Blase in der Art, dass das zuerst übergehende Zwölftel beseitiget, hierauf aber die Destillation so lange fortgesetzt wird, bis ungefähr ¾ des ganzen angewandten Wassers in die Vorlage übergegangen sind.

Allgemeine Bemerkungen.

Bei der Darstellung des destillirten Wassers kommen insbesondere jene Bestandtheile in Betracht, welche in dem gemeinen Wasser enthalten sind und sich zum Theile mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, theils nach dem Verdunsten des Wassers als Salzrückstand bleiben. Das Quell- und Brunnenwasser hat je nach den Terrainverhältnissen und je nach dem verschiedenen Standorte des Brunnens verschiedene Bestandtheile; die fast in jedem Quellwasser vorkommenden sind: Kieselerde, Thonerde, Kalk- und Bittererde, Ammoniak, Kali, Natron; ferner Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Spuren von Phosphorsäure; Wasser, das aus Mergellagern fliesst oder aus Brunnen stärker bewohnter Orte, oder in der Nähe von grösseren Düngerstätten und Viehstallungen geschöpft wird, enthält auch salpetersaure Salze und organische in Verwesung begriffene Substanzen.

Bestandtheile des gemeinen Wassers.

a) Quellwasser.

Gemeines Wasser, welches in 1000 Theilen 0·4 bis 0·5 der gewöhnlich vorkommenden Bestandtheile enthält, ist zu allen häuslichen Zwecken vollkommen geeignet, wenn es anders nicht zu viele organische Substanzen enthält. Wasser, dessen trockener Rückstand auf 1 Theil steigt, kann noch als geniessbar erklärt werden; beträgt der Kalk- und Magnesiagehalt des Wassers 0·1 Theil, so ist es zum Kochen der Hülsenfrüchte nicht mehr geeignet, auch zum Bleichen unbrauchbar und es wird, wenn der Gehalt an organischen Stoffen eben so hoch steigt, ungeniessbar.

b) Flusswasser.

Das Flusswasser, welches man besonders in der Nähe grosser Städte und industrieller Etablissements als das grossartigste Reservoir für Effluvien aller Art ansehen muss, hat bei den wiederholt angestellten Analysen der verschiedendsten und geübtesten Chemiker

weder einen Gehalt an gesundheitsschädlichen Metallen, noch an grösseren Mengen organischer Substanz entdecken lassen, als sich auch in dem Quell- und Brunnenwasser findet; dagegen zeichnet es sich durch seine Armuth an Kalksalzen aus.

Regenwasser. Im Regenwasser hat Barral Salpetersäure, Ammoniak, Chlor und Kalk gefunden, die Mengen der einzelnen Bestandtheile variirten sehr, besonders nach der Jahreszeit und den Witterungsverhältnissen.

Es mag nun was immer für ein Wasser der Destillation unterzogen werden, so ist der zuerst übergehende Antheil als nicht vollkommen rein zu beseitigen, insbesondere enthält er Ammoniak und Kohlensäure; erst wenn eine frisch filtrirte Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd durch das abdestillirte Wasser keine Trübung mehr erleidet, kann man das Destillat für sich als reines Wasser ansammeln. Setzt man die Destillation bis nahe zum Trockenwerden fort, so wird das Destillat leicht brenzlich, indem die vorhandenen und überhitzten organischen Stoffe anbrennen können. Bei einem grösseren Gehalte des gemeinen Wassers an Chlormagnesium wird das Destillat leicht Salzsäure hältig, indem das Chlormagnesium eine, wenn auch sehr partielle Zersetzung erleidet, Magnesia sich ausscheidet und Salzsäure mit den Wasserdämpfen entweicht; für solche Fälle ist es zweckmässig, dem gemeinen Wasser eine dem Magnesiumgehalte ungefähr gleiche oder etwas überwiegende Menge von Pottasche zuzusetzen.

Bei der Destillation des Wassers sollten nur Destillirgefässe mit Helmen und Kühlröhren von bleifreiem Zinn in Anwendung kommen, da durch kupferne, so wie durch bleihältige zinnerne Destillirgefässe nach längerem Gebrauche, besonders wenn sie auch zu anderen Destillationen benützt werden, sehr leicht metallische Beimengungen ins Destillat gelangen können.

Prüfung auf die Reinheit. Das reine destillirte Wasser ist geschmack-, geruch- und farblos, verdampft, ohne den mindesten Rückstand zu lassen, färbt sich mit Schwefelwasserstoffwasser gemischt nicht braun (von Blei oder Kupfer), und wird weder durch salpetersaures Silberoxyd (Chlormetall), noch durch Chlorbaryum (Schwefelsäure-Salze), noch durch Kleesäure (Kalk) getrübt. Ist es von Kohlensäure frei, so erzeugt es weder mit Kalkwasser, noch, wenn es zugleich auch von Ammoniak frei ist, mit Bleiessig eine Trübung.

Die chemische Analyse von Quell- oder auch von Mineralwässern wird so häufig von Aerzten verlangt und den Apothekern aufgetragen, dass es nicht am unrechten Orte erscheint, hierüber eine allgemeine Anleitung zu ihrer Ausführung zu geben. Die qualitative Analyse eines Wassers lässt sich ohne Schwierigkeit in kurzer Zeit ausführen, sie fordert aber, um allen Täuschungen dabei zu entgehen, einen methodischen Gang der Untersuchung. Nach der Natur der chemischen Bestandtheile, welche gemeiniglich in Quell- oder Mineralwässern sich finden, theilt sich die Analyse in die Aufsuchung der Säuren und in die Bestimmung der Basen. Chemische Analyse des Wassers.

Um die Säuren zu finden, nimmt man zunächst eine Probe des frisch geschöpften oder in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrten Wassers und giesst sie in klares Kalkwasser, entsteht hierbei eine Trübung oder ein Niederschlag, so enthält das Wasser entweder freie Kohlensäure oder saures, kohlensaures Alkali, oder saure kohlensaure alkalische Erden oder alle diese Bestandtheile zugleich. Um hierüber nähere Aufschlüsse zu erhalten, giesse man in das getrübte Kalkwasser eine grössere Menge des Mineralwassers; verschwindet die Trübung oder der Niederschlag, so ist freie Kohlensäure vorhanden, wenn nicht, so kann man mit Zuverlässigkeit auf die Gegenwart von sauren kohlensauren alkalischen Erden schliessen. Die Anwesenheit der kohlensauren Alkalien entdeckt man an der alkalischen Reaction, die auftritt, wenn das Wasser längere Zeit gekocht wurde, ferner auch an dem Niederschlage, welcher auf Zusatz von Chlorcalciumlösung in dem ausgekochten Wasser entsteht. Wasser, das freie Kohlensäure enthält, färbt Lakmustinctur weinroth, Wasser dagegen, welches nur saure kohlensaure Salze enthält, verändert die Farbe der Lackmustinctur nicht; beim Kochen eines solchen Wassers entweicht Kohlensäure, die früher aufgelösten sauren kohlensauren alkalischen Erden fallen als neutrale Salze nieder, und sind gleichzeitig kohlensaure Alkalien vorhanden, so erhält durch diese das Wasser eine alkalische Reaction. Zur Entdeckung der übrigen Säuren, die noch in einem Wasser vorkommen können, nimmt man neue Proben desselben und prüft die eine, nachdem man sie mit wenigen Tropfen Salzsäure sauer gemacht hat, mit Chlorbariumlösung auf Schwefelsäure-Verbindungen, eine andere mit Salpetersäure angesäuerte Probe mit salpetersaurer Silberlösung auf Chloride. Bestimmung der Säuren. Kohlensäure. Schwefelsäure. Chloride.

Enthält das Wasser erhebliche Mengen von organischen Stoffen, so nimmt es nach dem Zusatze von salpetersaurer Silberlösung eine röthliche Färbung an. Sind nebst organischen Stoffen schwefelsaure Verbindungen vorhanden, so geschieht es nicht selten, dass unter der Einwirkung der ersteren letztere zersetzt werden und so Schwefelwasserstoff frei wird. Diese Wechselwirkung tritt häufig bei verkorkten, mit Mineralwässern, welche schwefelsaure Salze enthalten, gefüllten Flaschen nach langem Stehen ein, so dass man oft in solchen alten Wässern durch den Geruch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff wahrnimmt, wogegen diese Wässer im ganz frischen Zustande ganz frei davon sind. In allen diesen Fällen erhält man durch salpetersaures Silberoxyd keinen weissen, sondern durch das gebildete Schwefelsilber einen schwarzen Niederschlag, welcher das gleichzeitig mitfallende Chlorsilber der Entdeckung entziehen kann. Dasselbe fände statt, wenn das Wasser ein Schwefelmetall aufgelöst enthielte. Um nun in solchen Fällen das Chlor nachweisen zu können, Schwefelwasserstoff.

muss früher die Schwefelverbindung zersetzt werden, man bewirkt dieses durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd, welches den freien oder durch die Schwefelsäure freigemachten Schwefelwasserstoff zersetzt, indem sich unter Abscheidung von Schwefel Eisenoxydul und Wasser bildet; nach einigem Stehen erwärmt man die milchig getrübte Flüssigkeit, filtrirt sie und setzt erst zum klaren, geruchlosen Filterate die salpetersaure Silberlösung.

Alle übrigen Verbindungen lassen sich selbst in Mineralwässern nicht mehr zuverlässig directe auffinden, man dampft daher eine grössere Probe des zu untersuchenden Wassers in einer Schale bei gelinder Wärme bis nahe zur Trockenheit ein, und benützt den erhaltenen Rückstand zu weiteren Proben.

Brom und Jod. Will man nebst Chlor auch Brom und Jod nachweisen, so ziehe man eine Probe des eingedampften Rückstandes mit starkem Weingeist aus, die alcoholische Lösung wird mit etwas Wasser versetzt, verdunstet; der Rückstand in ein gut verschliessbares Fläschchen gegeben, mit Aether und Chlorwasser geschüttelt und einige Zeit digerirt. Bei Gegenwart der genannten Elemente färbt sich der Aether braun, man hebt ihn von der farblosen wässerigen Schichte ab, schüttelt ihn mit reinem Kali und prüft hierauf, nach Verdunstung des Aethers, die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung mit salpetersaurem Palladiumoxydul, bei Gegenwart von Jod scheidet sich ein dunkelbraunschwarzer Niederschlag aus, der von der Flüssigkeit durch filtriren getrennt wird; die abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd, den etwa hierbei gebildeten Niederschlag wäscht man gut aus und übergiesst ihn mit Chlorwasser, bei Gegenwart von Brom färbt sich die Peripherie des Niederschlages röthlich braun.

Salpetersäure. Salpetersäure findet sich vorzüglich in den Quellwässern stärker bevölkerter Gegenden und im Gewitterregen, um sie zu entdecken, wird die eine Probe des eingedunsteten Rückstandes in einem Glasröhrchen mit einer gesättigten Lösung von Eisenvitriol gemischt und vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, es nimmt die Mischung eine braunrothe, oder bei grösseren Mengen von Salpetersäure, eine nahe zu schwarze Färbung an und beim Erwärmen erfüllt sich das Röhrchen mit salpetrigsauren Dämpfen.

Phosphorsäure. Von der Phosphorsäure finden sich nur Spuren in den Wässern vor; man entdeckt sie in einer Probe des eingedampften Rückstandes, indem man dieselbe mit Salpetersäure ansäuert, und dann mit einem Ueberschusse von molybdänsaurem Ammoniak versetzt, es bildet sich bei Gegenwart dieser Säure eine gelbe Färbung oder ein gelber Niederschlag.

Borsäure. Borsäure, die in neuester Zeit in mehreren Mineralwässern nachgewiesen wurde, entdeckt man ebenfalls in einem Theile des eingedampften Rückstandes, den man mit Salzsäure schwach ansäuert und dann mit Curcumäpapier prüft, dieses erscheint nach dem Trocknen braun gefärbt.

Fluorverbindungen. Fluorverbindungen finden sich meistens in den beim Abdampfen von Wässern gebildeten Absätzen. Man nimmt davon eine Probe, gibt sie in ein Schälchen von Platin oder Blei, übergiesst sie mit conc. Schwefelsäure, bedeckt das Schälchen mit einer Glasplatte, welche auf einer Fläche mit Wachs überzogen ist, in das man durch ein spitzes Werkzeug einige Zeichnungen oder Schriftzüge gemacht hat, welche bis aufs Glas reichen und dieses blos legen; hierauf stellt man das Schälchen an einen mässig warmen Ort, damit das gebildete

Fluorwasserstoffgas aus der meist zähen Breimasse leichter entweichen kann; um hierbei das Schmelzen des Wachses zu verhüten, kann man die von Wachs unbedeckt gebliebene obere Fläche der Glastafel mit Wasser befeuchten. Nach einiger Zeit stellt man den Tiegel zum Erkalten bei Seite, entfernt das Wachs der Glastafel, was man durch Abreiben mit Terpentinöl befördern kann; die bezeichneten Glasstellen, welche der Einwirkung des Fluorwasserstoffgases bloss lagen, erscheinen geätzt.

Schweflige Säure kommt in Wässern vulkanischen Ursprunges vor; man entdeckt sie, indem man in ein kleines Kölbchen granulirtes Zink gibt und eine Probe des Wassers, mit Salzsäure vermischt, darüber giesst; man verschliesst das Kölbchen mit einem schon vorher zubereiteten Kork, der den kürzeren Schenkel einer zweimal gebogenen Röhre enthält, den längeren Schenkel lässt man in eine Vorlage tauchen, welche essigsaures Bleioxyd enthält, dem man etwas Kali zugesetzt hat. Bei Gegenwart von Zink, Salzsäure und schwefliger Säure entwickelt sich nebst Wasserstoff zugleich auch Schwefelwasserstoff, welcher in der Vorlage Schwefelblei ausscheidet, das man an der anfänglich braunen Färbung der Bleilösung, später an den gebildeten braunschwarzen Flocken sehr leicht erkennt. Schweflige Säure.

Unterschweflichtsaure Salze finden sich in schwefelhältigen Wässern, man entdeckt sie in einer eingedampften Probe, die man mit einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung versezt; es entsteht ein anfänglich weisser Niederschlag, der aber bald, besonders beim Erwärmen, in gelb, braun, endlich schwarz übergeht. Wiegt die salpetersaure Silberlösung vor, sind also nur sehr geringe Mengen von unterschwefligsaurem Salze vorhanden, so bleibt der gebildete Niederschlag selbst nach dem Kochen braun. Ist dagegen das unterschweflichtsaure Salz im Ueberschuss vorhanden, so löst sich das gebildete unterschweflichtsaure Silberoxyd in demselben auf, und erleidet selbst beim Kochen keine Umwandlung in Schwefelsilber, diese erfolgt erst nach Zusatz einer Säure oder überschüssiger Silberlösung und zwar wieder besonders rasch beim Kochen. Unterschwefelichtsaure Salze

Alkalische Mineralwässer enthalten Kieselsäure, man entdeckt sie in einer Probe des bis zur Trockene eingedampften Rückstandes, die man in Salzsäure löst und abermals im Wasserbade zur Trockene verdunstet, beim Behandeln des hierbei gebliebenen Rückstandes mit salzsäurehältigem Wasser bleibt die Kieselerde ungelöst zurück. Kieselerde.

Um die Basen zu entdecken, nimmt man neue Proben des zu untersuchenden Wassers. Gewöhnlich lassen sich nur Eisen, Kalk und Bittererde directe in dem Wasser durch ihre Reagentien nachweisen, um die übrigen Basen aufzufinden, ist es nöthig, das Wasser durch Eindampfen zu concentriren, damit die anwesenden Basen innerhalb der Grenzen ihrer Reaction gebracht werden. Auffindung der Basen.

Um die Kalkerde zu entdecken, versetzt man eine Probe des Wassers zuerst mit Salmiak, um die Fällung anderer Basen, insbesondere der Magnesia, zu verhüten, und erst dann mit kleesaurem Ammoniak; der entstehende krystallinische Niederschlag zeigt die Gegenwart des Kalkes an. In der vom kleesauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit sucht man die Magnesia auf, indem man derselben Ammoniak und phosphorsaures Natron zusetzt, wodurch phosphorsaure Magnesia-Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt wird. Kalkerde. Magnesia.

Eisen. Spuren von Eisen enthält fast jedes Wasser, man entdeckt sie meist schon an der grünen Färbung, welche das frische Wasser nach Zusatz von Schwefelammonium annimmt, so wie an den schwarzen Flocken, welche sich bei etwas grösserem Eisengehalte nach längerem Stehen in der vor dem Luftzutritt geschützten Flüssigkeit abscheiden. Gekochtes Wasser enthält meist kein Eisen mehr, weil es sich während dem Kochen abschied.

Sollte das Wasser auf andere Metalle geprüft werden, so versetze man eine Probe mit einigen Tropfen Salzsäure und sättige hierauf dieselbe mit Blei, Kupfer. Schwefelwasserstoffgas. Bei Gegenwart von Blei oder Kupfer nimmt das Wasser eine braune Färbung an. Behufs einer weiteren Untersuchung müsste eine grössere Menge Wasser eingedampft, dann angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden, um eine solche Menge von Schwefelmetall zu erhalten, welche eine weitere Untersuchung zulässt. Man löst den schwarzen Niederschlag in heisser Salpetersäure und prüft die eine Probe mit Ammoniak auf Kupfer, eine zweite Probe mit Schwefelsäure auf Blei.

Antimon, Arsen. Andere Metalle insbesondere Antimon und Arsen entdeckt man in den Absätzen, welche sich vorzüglich in eisenhältigen Mineralwässern bilden, und aus Eisenoxyd, kohlensaurer Kalkerde, aus Thonerde und sehr kleinen Mengen von Fluor, Phosphorsäure, Manganoxydul, Strontian, Zinn, Blei, Kupfer bestehen. Löst man diese ocherigen Absätze in Salzsäure auf, so lassen sich die Metalle durch Schwefelwasserstoff ausfällen; um dabei eine vollständige Abscheidung des Arsens zu bewirken, ist es aber nöthig, vorerst die filtrirte salzsaure Lösung mit schwefliger Säure zu erwärmen, welche die Arsensäure, die in den Absätzen enthalten sein kann, in arsenige Säure und das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt, hierauf so lange das Erwärmen fortzusetzen, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, endlich Schwefelwasserstoffgas 24 Stunden lang durchzuleiten und die Flüssigkeit vor dem Luftzutritt geschützt längere Zeit stehen zu lassen. Den abgeschiedenen Niederschlag prüft man auf die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle. Ist er gelb gefärbt, so hat man allen Grund die Gegenwart des Arsens als erwiesen anzusehen, nur wäre eine Beimengung von Zinn und Antimon möglich. Um diese beiden Metalle neben Arsen zu entdecken, löst man den Niederschlag in Königswasser auf, entfernt durch sehr gelindes Erwärmen das freie Chlor, und gibt dann die Lösung in den Marsh'schen Apparat, der so eingerichtet ist, dass das sich entbindende Gas zuerst durch eine verdünnte Bleizuckerlösung streicht (um Salzsäure und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten), sodann durch eine zur Hälfte mit reiner concentrirter Salpetersäure gefüllte Proberöhre, in welcher die Wasserstoffverbindungen des Antimons und Arsens zu Arsen- und Antimonsäure oxydirt werden, besonders wenn man die die Salpetersäure haltende Proberöhre hierbei heiss gehalten hat. Die Antimonsäure setzt sich als weisser Niederschlag ab. Nach ½ — 1stündigem Durchleiten verdampft man die Salpetersäure und erhitzt vorsichtig den Rückstand bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen, bei völliger Abwesenheit von Salpetersäure löst warmes Wasser nur die Arsen- und arsenige Säure auf, die Antimonsäure bleibt ungelöst. Die wässerige Lösung prüft man mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak, die rückständige Antimonsäure löst man in Königswasser, verdunstet die überschüssige Säure, und fällt dann daraus durch Schwefelwasserstoff das Antimon.

Das Zinn, ist in der Gasentbindungsflasche geblieben und theils (wohl die geringste Menge) als Chlorzinn gelöst, theils als schwarzes Metallpulver am Zink niedergeschlagen; das schwarze Metallpulver wird gesammelt, mit Salzsäure erwärmt und die Lösung mit Sublimatlösung geprüft; es entsteht ein weisser Niederschlag von Calomel, der bei Anwesenheit von grösseren Mengen des Zinns beim Erhitzen grauschwarz wird und sich in metallisches Quecksilber verwandelt. (Vergl. arsenige Säure.) Zinn.

Die Alkalien, welche in einem Wasser enthalten sein können, müssen in dem eingedampften Rückstande aufgesucht werden. Ist keine Magnesia im Wasser enthalten, so entfernt man zunächst die Kalkerde durch Kleesäure, unter Zusatz von etwas Ammoniak, bringt die Flüssigkeit zum Kochen, und filtrirt dann die kleesaure Kalkerde ab, das Filtrat dampft man zur Trockene ein, erhitzt den Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze und löst endlich nach dem Erkalten einen Theil davon in Wasser. Die erhaltene Lösung versetzt man mit Platinchlorid unter Zusatz von Alcohol, ein entstehender gelber Niederschlag deutet auf Kali, den nicht gelösten Theil prüft man auf Natron — den gewöhnlichsten alkalischen Bestandtheil der Wässer — indem man denselben in eine Oese von Platindraht, den man mit destillirtem Wasser befeuchtet hat, gibt und die Spitze der Alcoholflamme darauf wirken lässt; die gelbe Färbung der Flamme gibt die Gegenwart des Natrons zu erkennen. Alkalien. Kali. Natron.

Ist auch Magnesia in dem Wasser enthalten, so muss sie vor der Aufsuchung der Alkalien entfernt werden, man versetzt zu dem Ende eine Probe des Wassers mit überschüssigem Barytwasser, und trennt den entstandenen Niederschlag, welcher auch schwefelsauren Baryt nebst Magnesiahydrat enthalten kann, von der Flüssigkeit, die man zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Baryts mit Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, dann von diesem abfiltrirt, zur Trockene bringt und wie angegeben weiter untersucht.

Das Ammoniak findet man in den Wässern, wenn eine besondere Probe vorsichtig bei gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand mit Kali gemischt und in einem Destillirgefässe erwärmt wird, das Ammoniak entweicht und wird in einer Vorlage, welche Salzsäure enthält, wieder aufgefangen. Die salzsaure Flüssigkeit gibt mit Platinchlorid versetzt beim Verdunsten einen citronengelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Ammoniak

Die Gegenwart organischer Substanzen wird in den Wässern häufig schon an der rothen Färbung entdeckt, welche das salpetersaure Silberoxyd, welches zur Fällung der Chlorverbindungen zugesetzt wurde, hervorbringt. Organ. Stoffe.

Empfindlichere Reactionen sind das übermangansaure Kali und das Goldchlorid. Bei Anwendung dieser Reagentien muss aber früher das etwa vorhandene Eisenoxydul in Oxyd umgewandelt oder entfernt werden, weil dasselbe gleichfalls reducirend auf Goldlösungen und auf das übermangansaure Kali einwirkt. Durch längeres Kochen des Wassers lässt sich dieser Bedingung leicht entsprechen. Die noch warme Flüssigkeit wird hierauf mit dem übermangansauren Kali tropfenweise versetzt und dabei bemerkt, ob die schön rothe Farbe der Lösung verschwindet. Je mehr von demselben nöthig ist bis das Wasser die rothe Färbung behält, desto grösser war der Gehalt an organischen

Stoffen. Bei Anwendung von Goldchlorid färbt sich das Wasser, wenn namhaftere Mengen organischer Substanz vorhanden sind, braun, dann violettblau. Auch diese Reaction muss bei der Siedhitze des Wassers vorgenommen werden.

Jedes Wasser setzt beim Kochen, stehende Wässer im Laufe der Zeit von selbst, Niederschläge ab, welche alle im Wasser schwer lösliche Bestandtheile enthalten, weshalb man auch in diesen Absätzen Stoffe nachzuweisen vermag, welche sich im Wasser selbst, wegen der ausserordentlichen Verdünnung, der Entdeckung entziehen. Das analytische Ergebniss eines Wassers wird daher durch die chemische Untersuchung dieser Absätze vervollständigt, sie darf also in jenen Fällen nicht unterlassen werden, wo die genaueste Ausmittelung der Bestandtheile eines Wassers von Wichtigkeit ist.

---

70. Aqua florum Aurantiorum.

Orangenblüthenwasser.

Aqua Naphae.

Das Fabrikserzeugniss.

Mit Metallen verunreinigtes ist zurückzuweisen.

Allgemeine Bemerkungen.

Das Orangenblüthenwasser enthält fast immer, wenn auch nur Spuren, von Essigsäure. Wird dasselbe in bleihältigen Apparaten erzeugt, oder in kupfer- und bleihältigen Gefässen aufbewahrt und versendet, so kann es leicht metallhältig werden. In der That ist in früheren Jahren die aus Italien und aus dem südlichen Frankreich kommende Handelswaare metallhältig befunden worden, wodurch ihrer Zulassung zum Arzneigebrauch manches Bedenken im Wege stand. Seitdem aber die französischen Fabrikanten zu Grasse auf diesen den Absatz ihres Fabrikates so beeinträchtigenden Uebelstand aufmerksam gemacht, Destillirapparate aus reinem bleifreien Zinn verwenden und, statt der kupfernen mit bleihältigem Zinn verlötheten

Handelssorten

Gefässe, Flaschen aus Weissblech zur Versendung benützen, ist ein ganz tadelloses Orangenblüthenwasser von viel stärkerem Arom, als das im kleinen bereitete besitzt, aus dem Handel zu beziehen und daher auch für den Arzneigebrauch zulässig. Das echte französische Fabrikat führt den Namen Eau de fleur d'oranger quadruple und wird mittelst Dampfdestillation in der Art erzeugt, dass man für je 1 Pfund Orangenblüthen 1 Pfund Wasser abzieht. Nebst diesem unterscheidet man noch ein Eau triple und ein Eau double, bei ersterem werden

über 1 Pfund Blüthen 1½, bei letzterem aber 2 Pfund Wasser abgezogen. Das Eau simple bereitet man aus dem Eau double durch Verdünnung mit seinem gleichen Gewichte Wasser; es ist nicht mehr Gegenstand der Versendung.

Die Pharmacopöe hat es unentschieden gelassen, welche von den angeführten Sorten für den Arzneigebrauch dienen solle. Bei einem Präparate, das im concentrirteren Zustande als Toiletteartikel gebraucht wird, und bei ärztlicher Anwendung meist nur als Vehikel für Mixturen dient, hat eine solche nähere Bestimmung keine Bedeutung, die Wahl der Verdünnung kann füglich dem Geschmacke überlassen bleiben.

Die meisten Pharmacopöen verpflichten den Apotheker zur Selbsterzeugung des Orangenblüthenwassers und fixiren, mit wenigen Ausnahmen, das Verhältniss der zur Destillation verwendeten Blüthen zur Menge des Destillates auf 1 : 5. Die neueste preussische Pharmacopöe lässt über 6 Pfund Orangenblüthen 10 Pfund Wasser abdestilliren und das Produkt für den jeweiligen ärztlichen Gebrauch mit 2 Theilen destillirtem Wasser verdünnen, um dem fast allgemein gültigen Verhältnisse von 1 : 5 zu entsprechen. Solche Vorschriften hätten einen Sinn, wenn die Orangen dieselbe geographische Vorbereitung hätten, wie etwa die Kartoffel und der Wachholder. Treibhausblüthen sind arm an Arom und die eingesalzenen ein schlechtes Surrogat für die frischen. Keine von beiden liefern ein Präparat, das sich mit den aus Frankreich und Italien kommenden messen könnte. Die österreichische Pharmacopöe von 1836 lässt über 1 Pfund Orangenblüthen 2 Pfund Wasser abdestilliren. Die Vorschrift stand auf dem Papiere, Geltung in der Praxis konnte sie sich nicht verschaffen. Offic. Präparate.

Die Pharmacopoea badensis gestattet auch das Orangenwasser, statt aus den Blüthen, aus dem ätherischen Oele zu bereiten, und empfiehlt auf 14 Pfund gemeines Wasser 1 Drachme Pomeranzenblüthenöl zu nehmen und 10 Pfund davon abzudestilliren.

Stellt man dieses Wasser aus den Blüthen dar, so soll jedenfalls die Dampfdestillation dabei Anwendung finden, in Ermangelung eines Dampfapparates müssen die Pomeranzenblüthen in das zum Kochen erhitzte Wasser des Destillirgefässes gebracht werden, mit kaltem Wasser angerührte Blüthen liefern ein schleimiges, fades, der Verderbniss bald unterliegendes Destillat. Mehr als 2 Theile vom Gewichte der Blüthen abzudestilliren, hat keinen Zweck, man erhält Bemerkungen über die Darstellung.

in dem Nachlaufe nur ein wenig riechendes, trübes, fade schmeckendes Wasser, das das Product wenig haltbar macht. Nur ein aromreiches Wasser lässt sich für längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

Prüfung. Die Verunreinigungen dieses Präparates mit schädlichen Metallen lassen sich durch Schwefelwasserstoff an der eintretenden braunen Färbung oder Fällung leicht erkennen.

---

71. Aqua Foeniculi.

Fenchelwasser.

Wird aus den zerstossenen Fenchelsaamen wie das Aniswasser bereitet.

Dieses Wasser verliert bei 0° fast alles ätherische Oel, darf daher nicht in zu kalten Orten aufbewahrt werden. Die Fenchelsaamen sind reich an ätherischem Oele, das Destillat ist daher milchig trübe und zeigt auf seiner Oberfläche Oeltropfen, die abgehoben werden müssen.

---

72. Aqua Fragorum.

Erdbeerenwasser.

℞

Reife Erdbeeren	*ein Pfund.*
Gemeines Wasser	*acht Pfund.*
Ziehe davon ab	*vier Pfund.*

Ein Toiletteartikel, der in einem Parfümerieladen seine passendere Stelle hätte, erscheint auch in der sächsischen Pharmacopöe, die von dem Gemische aus 10 Pfund zerstossenen Erdbeeren, 2 Unzen kohlensaurem Kali und 30 Pfund Wasser 20 Pfund abdestilliren und dem Destillate 10 Unzen höchst rectificirten Weingeist zusezen lässt.

---

73. Aqua Juniperi.

Wachholderbeerenwasser.

Wird aus den zerstossenen reifen Wachholderbeeren wie das Aniswasser bereitet.

Dieses Wasser reagirt stark sauer, welche Säure in demselben enthalten sei, ist nicht zur Evidenz gebracht; auf einige qualitative Reactionen gestützt, nimmt Aschoff an, dass das Wachholderbeerenöl Ameisensäure enthalte, und Roder glaubt nach dem Geruche auf Butter- oder Valeriansäure diegnosticiren zu dürfen. Das Wachholderbeerenöl ist nach Rehling's Untersuchungen vom Terpentinöl in seinem Verhalten verschieden (vergl. Oleum juniperi). Nach der bairischen Pharmacopöe sollen über 1 Theil Wachholderbeeren 2, nach der französischen 4, nach der kurhessischen 8 Theile Wasser abdestillirt werden.

---

74. Aqua Kreosoti.

Kreosotwasser.

℞

Kreosot . . . . . *zwanzig Gran.*

Löse es durch Schütteln in

destillirtem Wasser . . . . . *vier Unzen.*

Folge es filtrirt aus.

Es werde nur zur Zeit des Bedarfes bereitet.

Das Recept stimmt in seinen Verhältnissen mit der badischen Pharmacopöe, die sächsische lässt auf 1 Drachme Kreosot 100 Drachmen Wasser anwenden. Die schwedische, dänische, schleswig-holsteinische und hamburgische Pharmacopöe lässt 1 ½ Drachme Kreosot mit 16 Unzen Wasser mischen. Die Russen destilliren das Gemisch von 1 Theil Kreosot und 50 Theilen Wasser bis auf 40 Theile ab. Ueber den wirksamen Bestandtheil vergl. Kreosot.

---

75. Aqua Lavandulae.

Lavendelwasser.

Ist aus den getrockneten Lavendelblüthen wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die Franzosen nehmen 2 Pfund des frischen blühenden Krautes und ziehen darüber durch Dampfdestillation 4 Pfund Wasser ab.

---

† 76. Aqua Laurocerasi.

Kirschlorbeerwasser.

℞

Zerschnittene frische Kirschlorbeerblätter . . . *ein Pfund.*

Gemeines Wasser . . . . . *drei Pfund.*

Ziehe ab *ein Pfund.*

Nachdem sich das ausgeschiedene Oel durch Schütteln gelöst hat, bewahre es an einem kühlen Orte in schwarzen oder geschwärzten gut verstopften Glasfläschchen auf.

Das etwas trübe Wasser von durchdringendem bittermandelartigem Geruch und Geschmack soll von einer solchen Stärke sein, dass 1 Unze desselben mindestens 3 Gran Cyansilber gibt.

Gegen die Aufnahme dieses Präparates in die Pharmacopöen Deutschlands ist bereits so viel geschrieben worden, dass bei seiner Besprechung Kürze Noth thut.

Das Wesentlichste über die chemischen Eigenschaften seiner Bestandtheile ist bereits bei Aqua amygdalarum amararum, pag. 320, erörtert. Ob wirklich ein Unterschied in den Bestandtheilen des Bittermandel- und des Kirschlorbeerwassers bestehe, der auf die arzneilichen Wirkungen einen solchen Einfluss ausübt, dass die Unterschiebung des einen für das andere nicht gerechtfertigt erscheine, lässt sich nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens nicht entscheiden.

Bestandtheile des Kirschlorbeerwassers.

Winkler glaubt nebst dem Amygdalin noch eine stickstoffhältige gepaarte Zuckerverbindung in den Kirschlorbeerblättern annehmen zu sollen, er hält sich auch nach seinen neuesten Versuchen zu

dem Schlusse berechtiget, dass die frischen Blätter eine höchst wahrscheinlich dem Wassergehalte entsprechende, wenn auch geringe und wechselnde Menge von blausäurehältigem Bittermandelöl fertig gebildet enthalten, welches aber beim Trocknen vollkommen wieder verschwinde. Indess muss erwähnt werden, dass Winkler auch im Jahre 1848 dieselbe Beobachtung machte und sie damals Lepage bestätigte, aber im folgenden Jahre selbst wieder in Zweifel zog; ferner dass Guibourt das Vorkommen von Blausäure und Bittermandelöl in den unversehrten Kirschlorbeerblättern entschieden in Abrede stellt. Wie dem sei, gewiss ist, dass die Blausäure und das Bittermandelöl nicht als solche von der Pflanze gebildet werden, sondern dass sie die nächsten Zersetzungsproducte einer complexeren organischen Verbindung sind, welche bei Gegenwart von Wasser und einer gewissen eiweissartigen Substanz eine Spaltung erleidet, bei der unter Anderem die genannten Producte auftreten. Dass diese Spaltung in den saftreichen abgepflückten Blättern sehr bald erfolge, geht schon aus dem Umstande hervor, dass nur ganz frische Blätter ein blausäure- und bittermandelölreiches Destillat geben. Trifft man in frischgepflückten Blättern blausäurehältiges Bittermandelöl, so kann dieses ebensowohl in Folge der eingetretenen Spaltung erst gebildet worden sein, als es auch möglich ist, dass die Pflanze direct diese Verbindungen erzeugte. Aber der Nachweis von Blausäure und Bittermandelöl in gepflückten Blättern rechtfertigt keineswegs den Schluss, dass auch die im organischen Zusammenhange mit dem Baume stehenden Blätter blausäurehältiges Bittermandelöl fertig gebildet enthalten. Die Art, wie bisher die Untersuchungen geführt wurden, löst diese Frage nicht, und lässt überhaupt unsere Kenntnisse über den chemischen Bestand des Kirschlorbeers noch sehr im Unklaren. Als die Substanz, welche Blausäure und Bittermandelöl liefert, wird das Amygdalin bezeichnet; aber dargestellt hat man dasselbe aus den Kirschlorbeerblättern nicht, man schliesst auf seine Gegenwart, weil das Decoct der frischen Blätter, mit Mandelmilch versetzt, den Geruch nach Bittermandelöl entwickelt und nach 24stündigem Stehen ein stark blausäurehältiges Destillat liefert. Das Amygdalin des Kirschlorbeers soll sich aber von dem der bitteren Mandeln darin unterscheiden, dass es im kalten Wasser viel schwerer löslich ist. Damit erklärt man den Umstand, dass die frischen Kirschlorbeerblätter, mit Mandelemulsion macerirt, kein blausäure- und bittermandelölreicheres Destillat geben, als wenn sie für sich destillirt werden, dass

Blausäure Bittermandelöl.

Entstehung.

Amygdalin.

Unterschiede von dem der bitternMandeln.

dagegen bald ein starker Geruch nach blausäurehältigem Bittermandelöle zum Vorscheine kommt, wenn der in der Blase bleibende Destillations-Rückstand nach dem Erkalten mit Emulsinlösung versetzt wird. Trockene Kirschlorbeerblätter geben an Weingeist einen nicht krystallisirbaren Körper ab, welcher nach Verdunstung des Weingeistes, mit Mandelemulsion versetzt, der Destillation unterworfen, ein mit Bittermandelöl stark beladenes Wasser gibt. — Welchen Einfluss die Vegetationsperiode, die klimatischen und Witterungsverhältnisse auf den Gehalt des Kirschlorbeers an ätherischem Oele und Blausäure, respective an Amygdalin, übe, ist ebenfalls nicht genügend ausgemittelt. Nach Einigen liefern ganz junge kaum entfaltete, nach An-

Vorkommen. deren nur die ausgewachsenen Blätter ein gutes Resultat. Baton destillirte von einem und demselben Baume genommene Blätter in der Periode vom 15. Juni bis 30. August, und fand, dass nur gegen Ende Juli die Blätter einen etwas grösseren Gehalt an Blausäure zeigten. Er bekam von der Unze 5 Centigrammen Blausäure. Für die Richtigkeit der von Trautwein und Bischoff gemachten Beobachtungen, dass in heissen trockenen Sommern die Kirschlorbeeren ein Blausäure ärmeres Wasser liefern, als die von kühlen und nassen Jahrgängen, kann ich die Erfahrung beifügen, dass das Kirschlorbeerwasser, welches von Baron Pasqualati in Wien erzeugt wird, im Jahrgange 1847 einen stärkeren Blausäuregehalt nachwies, als das aus den Blättern vom Jahre 1848 gezogene. Wyss folgert aus seinen zu Zug angestellten Versuchen, dass die von Buchner aufgestellte Behauptung, nach welcher die Blätter ein um so Blausäure ärmeres Wasser liefern, je südlicher sie gewachsen sind, nicht ganz richtig sei, denn die am Fusse des Rigi gewachsenen Blätter lieferten keinen wesentlichen Unterschied von denen in Deutschland gezogenen, so wie überhaupt bei zuverlässigen Destillationen der Blausäuregehalt von in verschiedenen Gegenden gewachsenen Blättern sich mehr nähert, als man glauben möchte.

Widersprechende Angaben. In allen den Kirschlorbeer betreffenden Arbeiten herrscht übrigens, wie bereits angeführt, ein solcher Widerspruch, dass die von dem einen Chemiker gewonnenen Resultate den von anderen erhaltenen geradezu widersprechen. Man würde sich aber von der Wahrheit entfernen, wenn man den Grund aller dieser sich widersprechenden Angaben nur auf Rechnung der eigenthümlichen Vegetationsverhältnisse der Pflanze und der verschiedenen Gewinnungsweise des Kirschlorbeerwassers setzen wollte. Die theils nach fehlerhaften

Methoden vorgenommenen, theils — wie es scheint — nicht immer mit der nöthigen Genauigkeit ausgeführten quantitativen Bestimmungen des Blausäuregehaltes, machen die bisher angestellten Untersuchungen zum grösseren Theile unbrauchbar. —

Blausäuregehalt.

Bezüglich der Haltbarkeit des Kirschlorbeerwassers kann als gewiss angenommen werden, dass sich dasselbe in vollen wohlverschlossenen, vor Licht und Wärme gehörig geschützten Gefässen, ohne erheblichen Verlust an Blausäure, über ein Jahr aufbewahren lasse. Dagegen zeigt das im Handel vorkommende Aqua Laurocerasi einen sehr wechselnden Blausäuregehalt. Ich habe im Jahre 1847 sämmtliche in Wien vorkommende Sorten dieses Präparates, italienisches, schweizerisches und französisches Kirschlorbeerwasser, auf ihren Blausäuregehalt geprüft und diesen in jeder Sorte anders gefunden. Das vom Apotheker Pach nach der Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe dargestellte Kirschlorbeerwasser, wozu Pasqualati's Kirschlorbeer-Plantagen das Materiale lieferten, zeigte sich als das stärkste, was im Handel vorkam. Nachdem das Kirschlorbeerwasser noch immer ein Lieblingsmittel vieler Aerzte ist, so wäre es sehr wünschenswerth, dass von Seite der Apothekergremien die Einleitung getroffen würde, dass jene Apotheker, welche zu einer grösseren Menge frischer Kirschlorbeerblätter leicht gelangen können, die Darstellung dieses Heilmittels für ihre Collegen übernehmen; nur dadurch wäre es möglich, dem Arzte ein mehr gleichförmiges Arzneimittel zu liefern.

Unterschied von Bittermandelwasser

Dem Kirschlorbeerwasser können sehr leicht andere blausäurehältige Wässer unterschoben werden. Vom Bittermandelwasser soll sich dieses Präparat dadurch unterscheiden, dass es, mit Ammoniak versetzt, sich viel langsamer trübt, als dies beim Bittermandelwasser der Fall ist; dieses gibt, mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt, eine milchige Trübung und setzt dann nach einiger Zeit sternförmig und ästig vereinte Krystallgruppen ab, das Kirschlorbeerwasser dagegen soll nach Zusatz von Ammoniak, nur sehr langsam opalisiren und setzt viel später einen feinen pulverigen, schwach gelblichen Niederschlag ab. Bei einer Probe mit selbst bereiteten Bittermandelwasser, das drei Monate alt war, entstand, auf Zusatz von Ammoniak, nach einstündigem Stehen noch keine Trübung. Sehr verlässlich ist daher diese Reaction nicht, jedenfalls wird man sie nur in einem mit Blausäure und Bittermandelöl stark beladenen Wasser hervorbringen können. Eben so wenig kann das von Lepage

empfohlene Unterscheidungszeichen als ein brauchbares erklärt werden. Nach ihm soll die gelbe Färbung von Goldchloridlösung im Bittermandelwasser nach einigen Stunden verschwinden, sich dagegen beim Kirschlorbeerwasser über 24 Stunden halten, offenbar wird aber die Wirkung des einen wie des anderen Wassers auf die Goldlösung von der Menge seiner Bestandtheile bedingt, und daher wird ein starkes Kirschlorbeerwasser vollständiger, als ein schwaches Bittermandelwasser, das Goldchlorid in Cyangold und Salzsäure verwandeln und dadurch eine Entfärbung bewirken. Diese Reaction könnte daher eher zu einer approximativen und vergleichenden Abschätzung des Blausäuregehaltes der Präparate, als zu ihrer Unterscheidung benützt werden; da übrigens die pag. 89 u. s. w. angegebene volumetrische Bestimmung ein schnelleres und bestimmteres Resultat gibt, so kann die Reaction mit Goldlösung als sehr entbehrlich bezeichnet werden.

Unterschied der offic. Wässer. Das Kirschlorbeerwasser, wie es in den verschiedenen Pharmacopöen vorgeschrieben ist, zeigt einen verschiedenen Blausäuregehalt. Das Verhältniss von 1 Pfund frischen Kirschlorbeerblättern auf 1 Pfund Destillat wird, nebst der österreichischen Pharmacopöe, auch von der französischen, bairischen und hessischen eingehalten. Die sächsische, oldenburgische, hannoveranische, hamburgische, schleswig-holsteinische, dänische, russische bereiten aus 2 Pfund Blätter 3 Pfund Kirschlorbeerwasser. Mit Ausnahme der österreichischen, bairischen und französischen Vorschrift setzen alle übrigen dem Wasser Weingeist zu, die grösste Menge die hannoveranische, der zufolge auf 2 Pfund Blätter 2 Pfund Weingeist und 6 Pfund Wasser genommen und 3 Pfund Destillat abgezogen werden sollen. Die badische Pharmacopöe zieht über 2 Pfund Blätter 1 Pfund Wasser ab und die edinburgische lässt über 1 Pfund Blätter 1 Pinte Wasser abziehen, und diesen 1 Unze Spiritus Lavendulae compos. zusetzen.

Prüfung. Auch das Kirschlorbeerwasser kann metallhältig sein, die Prüfung geschieht, wie pag. 319 angegeben. Der von der Pharmacopöe geforderte Cyangehalt wird auf die pag. 87 u. s. w. angegebene Weise ausgemittelt.

77. Aqua Melissae.

Melissenwasser.

Ist aus den trockenen Melissenblättern wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die Melisse enthält sehr geringe Mengen ätherisches Oel — ein Pfund Kraut liefert etwa 4 Gran Oel — das sich bei vorsichtigem Trocknen wenig vermindert, aber beim langen Liegen des Krautes fast ganz verschwindet. Es soll daher nur das frisch getrocknete Kraut zur Bereitung des Melissenwassers verwendet werden. Bei Anwendung von ganz frischem Kraut gefährdet man, besonders wenn nicht mittelst Dampf destillirt wird, die Haltbarkeit des ohnehin zum Abstehen geneigten Präparates. Die hamburger und die würtemberger Pharmacopöe bereiten ein concentrirtes Melissenwasser durch Cohobation und stellen daraus das für den Arzneigebrauch bestimmte zur Zeit des Bedarfes durch Verdünnung mit Wasser dar. Die Franzosen bereiten aus 1 Pfund frischem Kraut 1 Pfund Wasser. Gleiche Verhältnisse wie die österreichische Pharmacopöe hat die bairische, welche übrigens nur eine 3 Monat lange Aufbewahrung gestattet. Die hannoveranische Pharmacopöe zieht über 1 Pfund Kraut 7, die hessische 8, die meisten übrigen ziehen 10 Pfund Wasser ab.

---

78. Aqua Menthae crispae.

Krausmünzenwasser.

Ist aus den getrockneten Krausmünzenblättern wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die Pflanze enthält mehr ätherisches Oel, weshalb auch einige Pharmacopöen in dem relativen Verhältnisse von Kraut und Destillat von dem beim Melissenwasser eingehaltenen abweichen; so lässt die hessische Pharmacopöe von $2\frac{1}{2}$ Pfund Kraut 24 Pfund Destillat abziehen.

---

79. Aqua Menthae piperitae.

Pfeffermünzwasser.

Ist aus den getrockneten Pfeffermünzblättern wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die gewöhnlichsten Verhältnisse von Kraut zum Destillate sind 1:7 und 1:10; Schweden hat das Verhältniss 1:3, Frankreich 1:1, nimmt aber frisches Kraut. Die preussische, hessische, bairische und schleswig-holsteinische Pharmacopöe führen nebst dem gewöhnlichen Pfeffermünzwasser auch 1 Aq. menthae piperitae spirituosa auf.

---

80. Aqua Persicae foliorum.

Pfirsichblätterwasser.

℞

Frische Pfirsichblätter . . . . . *ein Pfund.*
Gemeines Wasser . . . . . *acht Pfund.*
Ziehe ab *vier Pfund.*

Es werde in gut verschlossenen geschwärzten Glasflaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Um ein wirksames Präparat zu erhalten, müssen die Blätter noch in ihrem jugendlichen Zustande und jedenfalls vor der Fruchtbildung eingesammelt werden. Der Blausäuregehalt des Präparates ist ein sehr geringer. 100 Theile frische, noch nicht holzige Zweige geben bei der Destillation 4·8 (?) blausäurehältiges Oel. Ungnad erhielt aus 3 Pfund frischer Pfirsichblätter zu Anfang Juni 20 Gran ätherisches Oel, aus der gleichen Gewichtsmenge von zu Ende Juli gesammelten Blättern dagegen nur mehr Spuren. Ittner erhielt aus 24 Pfund Blättern kaum eine Drachme blausäurehältiges Oel.

Die französische Pharmacopöe lässt das Aq. Persicorum wie das Kirschlorbeerwasser bereiten und ein der angewandten Menge Blätter gleiches Gewicht Destillat abziehen. In der hannoveranischen Pharmacopöe erscheint ein Aqua Pruni Padi, das aus 2 Pfund Rinde auf 3 Pfund Destillat bereitet wird.

---

81. Aqua Petreselini.

Petersilienwasser.

Soll aus dem frischen Petersilienkraute sammt der Wurzel wie das Löffelkrautwasser bereitet werden.

Dieses Wasser würde nach dem Vorgange der meisten Pharmacopöen zweckmässiger aus dem Samen bereitet werden, da das aus dem Kraute und der Wurzel gezogene ärmer an ätherischem Oele ausfällt und einer schnellen Verderbniss unterliegt. Nur die bairische Pharmacopöe lässt das Petersilienwasser, wie die österreichische, aus dem frischen Kraute und der Wurzel bereiten, sie zieht aber über 1 Theil Petersilie nur 2 Pfund Wasser ab. In dem aus dem Samen bereiteten Wasser wird nach der französischen Pharmacopöe das Verhältniss von 1 Samen auf 4 Destillat, nach der dänischen und schwedischen das Verhältniss von 1 : 6, nach der sächsischen und schleswig-holsteinischen von 1 : 12, nach der russischen 1 : 10, nach der badischen und hamburgischen von 1 : 20, nach der hessischen 1 : 16 vorgeschrieben. Ein Pfund Samen liefert ungefähr 2 — 2½ Drachmen ätherisches Oel, und Raybaud erhielt aus 100 Pfund Samen 12 Unzen, aus eben so viel frischem, verblüthem Kraute aber nur 3 Unzen 3 Drachmen Oel.

---

† 82. Aqua phagedaenica decolor.

Farbloses phagedänisches Wasser.

Liquor mercurialis. (Liquor hydrargyni bichlorati.)

℞

Aetzendes Quecksilberchlorid	*sechszehn Gran.*
Gereinigten Salmiak	*eine Drachme.*
Destillirtes Wasser	*vier Pfund.*

Filtrire die Lösung und bewahre sie in einer Glasflasche.

In diesem Wasser sind die Mengen von Salmiak und Sublimat keineswegs nach stöchiometrischen Verhältnissen bestimmt, wiewohl beide Salze zusammen eine Doppelverbindung eingehen. Zur Bildung

dieser wären auf 16 Gran Sublimat nur 6·3 Gran Salmiak erforderlich. In den anderen Pharmacopöen wird dieses Präparat als Liquor hydrargyri muriatici corrosivi bezeichnet und nach der schleswig-holsteinischen, hannoveranischen und preussischen Pharmacopöe aus je 24 Gran Salmiak und Sublimat und 2 Pfund Wasser, nach der schwedischen aus je 6 Gran beider Bestandtheile, 10 Unzen Wasser und 2 Unzen Zuckersyrup, nach der hamburgischen gleichfalls aus je 6 Gran und 6 Unzen Wasser, nach der londoner aus je 10 Gran und 1 Pinte Wasser, nach der russischen endlich aus 6 Gran Sublimat, 12 Gran Salmiak, 11 Unzen Wasser und 1 Unze Weingeist bereitet.

---

† 83. Aqua phagedaenica lutea.

Gelbes phagedänisches Wasser.

℞

Aetzendes Quecksilberchlorid . . . . . *eine Drachme.*
Kalkwasser . . . . . *ein Pfund.*
Mische es. Ist zur Zeit des Bedarfes zu bereiten.

Die im Kalkwasser enthaltene Menge Calcium reicht nicht hin, der Drachme Quecksilberchlorid alles Chlor zu entziehen; es bleibt ungefähr das Drittheil vom Sublimate unzersetzt, deshalb besteht der gelbe in diesem Wasser enthaltene Niederschlag aus Quecksilberoxyd, das aus dem Sublimat durch das Kalkwasser gefällt wurde, in Verbindung mit Quecksilberchlorid, im Wasser ist eine dem Quecksilberoxyd äquivalente Menge Chlorcalcium und nebstbei Quecksilberchlorid gelöst. Alle übrigen Pharmacopöen, mit einziger Ausnahme der hessischen, welche eine dem österreichischen Verhältnisse nahe kommende Menge Salmiak (2 Gran) und Kalkwasser (1½ Unze) vorschreibt, wenden eine grössere Menge Kalkwasser an, als zur Zersetzung des Sublimates nothwendig ist, so dass ihr Aqua phagedaenica sich von dem österreichischen wesentlich unterscheidet, da es blos Chlorcalcium, überschüssiges Kalkhydrat und Quecksilberoxyd, aber nicht, wie das österreichische, unzersetztes Quecksilberchlorid enthält. Russland nimmt auf eine halbe Drachme Sublimat 1 Pfund, Schleswig-

Holstein, Preussen, Hannover und Hamburg nehmen auf 24 Gran Sublimat 16 Unzen Kalkwasser; die Dänen auf 60 Gran von jenem 30 Unzen von diesem und die Sachsen auf 12 Gran Sublimat 8 Unzen Kalkwasser.

---

† 84. Aqua plumbica.

Bleiwasser.

Aqua saturnina. Plumbum aceticum basicum solutum dilutum.

℞

Destillirtes Wasser . . . . . *ein Pfund.*
Gelöstes basisch essigsaures Bleioxyd . . *zwei Drachmen.*
Ist zur Zeit des Bedarfes zu bereiten.

Die Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds wird selbst beim Vermischen mit destillirtem Wasser durch Ausscheidung von kohlensaurem Bleioxyd trübe, ein vollkommen klares Bleiwasser kann man daher vom Apotheker nicht fordern, da man nicht verlangen kann, dass er gut ausgekochtes, kohlensäurefreies, destillirtes Wasser stets vorräthig halte. Da bei längerem Stehen an der Luft immer mehr kohlensaures Bleioxyd gefällt wird, so soll von diesem Präparate keine grössere Menge vorräthig gehalten werden.

---

85. Aqua Rosarum.

Rosenwasser.

℞

Eingesalzene Rosenblüthen . . . . . *ein Pfund.*
Gemeines Wasser . . . . . *acht Pfund.*
Destillire ab *drei Pfund.*

Um ein aromreiches Wasser zu erhalten, müssen die Blumenblätter von Rosa Centifolia zur Destillation verwendet und die eingesalzenen einer vorläufigen Maceration unterworfen werden. Bei

der Destillation soll keine zu hohe Temperatur einwirken und das Anbrennen sorgfältig verhütet werden. In gut verschlossenen Gefässen verliert dieses Wasser seinen Geruch, setzt häufig eine schleimige Substanz ab und entwickelt den Geruch nach faulen Eiern. In flachen, offenen Gefässen verliert sich aber der widrige Geruch und der angenehme Rosenduft stellt sich wieder her. Die Aufbewahrung geschieht daher am besten in lose bedeckten, vor Staub etc. geschützten Flaschen. Bei Darstellung des Rosenwassers wäre insbesondere das von der hamburger Pharmacopöe bei Bereitung der destillirten Wässer überhaupt übliche Verfahren nachzuahmen, welche die Rosenblätter mit etwas Rosenöl vor der Destillation parfümirt; sie nimmt auf 6 Pfund Rosenblüthen 15 Tropfen Rosenöl, 40 Pfund Wasser und destillirt 20 Pfund ab.

86. Aqua Rutae.

Rautenwasser.

Ist aus dem trockenen Rautenkraute wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Das getrocknete Rautenkraut hat einen angenehmeren Geruch als das frische, daher ist dasselbe zur Darstellung des Wassers vorgeschrieben, altes Kraut verliert aber viel von seinem ätherischen Oele, das wahrscheinlich höher oxydirt wird; denn nach Cahour's und Gerhard's Versuchen enthält der vorherrschenden Menge nach das Rautenöl den Aldehyd der Caprinsäure.

87. Aqua Rubi Idaei.

Himbeerwasser.

Ist aus den frischen Himbeeren wie das Erdbeerwasser zu bereiten.

Neigt sich sehr zur Verderbniss, enthält Essigsäure und reagirt daher häufig sauer. Die meisten Pharmacopöen schreiben zur Bereitung dieses Wassers die frischen Rückstände von der Bereitung des

Himbeersaftes vor und setzen, um die freie Essigsäure zu binden, zum Gemische kohlensaures Kali; so Hannover, Dänemark, Sachsen, Würtemberg, welche insgesammt 10 Pfund Rückstand, 2 Unzen Pottasche und 30 Pfund Wasser mischen, und dann 20 Pfund Wasser abdestilliren; Hamburg und Baden zieht über 20 Pfund frische Himbeeren 20 Pfund Wasser ab.

---

88. Aqua salviae.

Salbeiwasser.

Ist aus den trockenen Salbeiblättern wie das Chamillenwasser zu bereiten.

---

89. Aqua Sambuci.

Fliederwasser.

Ist aus den getrockneten Fliederblüthen wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die Fliederblüthen enthalten ein flüchtiges Stearopten von sehr starkem Geruch, das beim Einathmen betäubend wirkt und im Wasser aufgelöst diesem eine gelbe Färbung ertheilt. Dieses Stearopten lässt sich durch Aether vom Wasser abscheiden, es löst sich in kohlensaurem Kali mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt. Blumen, die über ein halbes Jahr alt sind, geben das gelbe Stearopten nicht mehr. Es können daher nur frisch getrocknete Blüthen ein gutes Wasser liefern. Nebst diesem ätherischen Oele ist im Aqua Sambuci auch kohlensaures und valeriansaures (?) Ammoniak enthalten. Es wird sehr leicht schleimig.

---

90. Aqua Tiliae.

Lindenblüthenwasser.

Ist aus den getrockneten Lindenblüthen wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die Lindenblüthen enthalten sehr geringe Mengen eines ätherischen Oeles, das überdies einer baldigen Veränderung unterliegt, weshalb auch das Lindenblüthenwasser sehr bald wieder geruchlos wird. Viele Apotheker helfen sich damit, dass sie Orangenblüthenwasser, sehr stark verdünnt, ihrem Lindenblüthenwasser substituiren. Da die Blüthen bald nach dem Trocknen ihren Geruch verlieren, so sollten nur die frisch getrockneten zur Darstellung verwendet werden. Nach Herberger liefern 100 Theile Lindenblüthen nur 0·11 ätherisches Oel. Brossat erhielt aus 100 Pfund nur einige Tropfen, Winkler dagegen aus 25 Pfund 80 Gran!?

Auffallender Weise lassen jene Pharmacopöen, welche das Aqua tiliae aufgenommen haben, dieses an Arom so arme Wasser ganz nach demselben Verhältnisse, wie alle übrigen destillirten Wässer darstellen, so schreibt die badische, hamburgische, schleswig-holsteinische nnd die dänische Pharmacopöe vor, über 2 Pfund Lindenblüthen 20 Pfund Wasser abzuziehen, nur die französische Pharmacopöe hat das Verhältniss von 1 : 4 adoptirt.

---

91. Aqua Valerianae.

Baldrianwasser.

Ist aus der getrockneten Baldrianwurzel wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Nebst dem ätherischen Oele ist auch Valeriansäure (vielleicht auch Ameisen- und Essigsäure) in dem Baldrianwasser enthalten, um eine weitere Oxydation des Oeles zu Valeriansäure zu verhüten, muss dieses Wasser gut verschlossen bewahrt werden. Mit Ausnahme des französischen Baldrianwassers, das nach demselben Verhältnisse von Wurzel und Destillat bereitet wird, wie das österreichische, ist das

nach den übrigen Pharmacopöen dargestellte durchweg ärmer an den flüchtigen Bestandtheilen der Baldrianwurzel, denn die hamburgische, schleswig-holsteinische und sächsische Pharmacopöe lassen über 1 Theil Wurzel 9, die hannoveranische 7, die bairische, badische und hessische 10 Theile Destillat abziehen.

---

† 92. Aqua vegetomineralis Goulardi.

Goulard'sches Wasser.

Aqua Goulardi. (Aqua plumbica).

℞

Gelöstes basisch essigsaures Bleioxyd . . *zwei Drachmen.*
Gemeines Wasser . . . . . *ein Pfund.*
Verdünnter rectificirter Weingeist . . . . . *eine Unze.*

Ist zur Zeit des Bedarfes zu bereiten.

Durch die Anwendung von Brunnenwasser wird nebst kohlensaurem Bleioxyd auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt, und durch den Zusatz von Weingeist überbasisch essigsaures Bleioxyd ausgeschieden, so dass hierdurch ein weit stärkerer Niederschlag erzeugt wird, als er im Bleiwasser enthalten ist. Wird fast in allen Pharmacopöen nach denselben Verhältnissen der einzelnen Bestandtheile bereitet.

---

93. Aqua vulneraria acida Thedenii.

Theden's saures Wundwasser.

Aqua Thedenii.

℞

Gemeiner Essig . . . . . *drei Pfund.*
Rectificirter Weingeist . . . . *ein und ein halbes Pfund.*
Verdünnte Schwefelsäure . . . . . *ein halbes Pfund.*
Abgeschäumter Honig . . . . . *ein Pfund.*

Die filtrirte Mischung bewahre auf.

---

94. Aqua vulneraria spirituosa.

Geistiges Wundwasser.

Aqua vulneraria cum alcohole (Aqua sclopetaria vinosa).

Lavendelblüthen
Hyssopkraut
Wohlgemuthkraut
Rautenkraut
Quendelkraut . . . . . *von jedem eine Unze.*
Melissenblätter
Krausmünzenblätter
Rosmarinblätter
Salbeiblätter

Nachdem alles zerschnitten ist, giesse darauf

rectificirten Weingeist . . . . . *zehn Unzen,*
gemeines Wasser . . . . . *zwölf Pfund.*

Nach 12stündiger Maceration destillire ab . . . . *zehn Pfund.*

Abweichend von dieser Formel ist die Vorschrift der dänischen, schleswig-holsteinischen, hamburgischen, hannoveranischen, hessischen und sächsischen Pharmacopöe, welche die Zahl der Ingredienzen auf Wermuth, Salbei, Pfeffermünze, Raute, Rosmarin und Lavendel beschränken, und, die sächsische Pharmacopöe ausgenommen, je 4 Unzen dieser Kräuter mit 6 Pfund Weingeist und der nöthigen Menge Wasser 24 Stunden maceriren, und dann 18 Pfund davon abdestilliren. Das in der sächsischen Pharmacopöe auffällige Streben nach Absonderlichem tritt bei diesem Präparate in der etwas abgeänderten Menge der Ingredienzen hervor. Es soll ihr zufolge von denselben je 1 Unze mit 18 Unzen Weingeist und 50 Unzen Wasser 2 Tage lang macerirt, und dann 3 Pfund abdestillirt werden. Das französische Präparat zeichnet sich durch die grosse Anzahl von aromatischen Ingredienzen (18) aus.

Das Präparat muss in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

---

95. Argentum foliatum.

Blattsilber.

Das in die feinsten Blättchen ausgezogene Silber.

Es soll nicht mit anderen Metallen verunreiniget sein.

Blattsilber lässt sich nur aus reinem Silber darstellen, eine erhebliche Verunreinigung mit fremden Metallen ist daher nicht vorhanden. Die Prüfung auf letztere geschähe durch Auflösen einer Probe in reiner Salpetersäure; kupferhältiges Silber gibt eine bläulichgrüne Lösung und diese nimmt nach Zusatz von Ammoniak eine gesättigtere blaue Färbung an. Blei würde durch Schwefelsäure als weisser Niederschlag gefällt, Wismuth kommt im Blattsilber nicht vor. Uebrigens dürfte das Blattsilber wohl der entbehrlichste Artikel sein, welcher in der Pharmacopöe Aufnahme fand. —

---

† 96. Argentum nitricum crystallisatum.

Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd.

Nitras Argenti.

℞

Reines Silber . . . . . *nach Belieben.*

Löse es bei gelinder Wärme in

verdünnter reiner Salpetersäure . . . . *so viel nöthig ist.*

Die farblose filtrirte Lösung werde eingedampft, und dann zur Bildung von Krystallen an einen kühlen Ort gestellt.

Die Mutterlauge dampfe wiederholt ein, so lange noch Krystalle sich bilden.

Die Krystalle wasche mit wenig destillirtem Wasser ab und bewahre sie gut getrocknet in Gläsern auf.

Die tafelförmigen, geruchlosen, neutral reagirenden Krystalle schmecken metallisch bitter, sind an der Luft unverändert, schmelzen bei gelinder Wärme, werden in der Hitze zersetzt, färben die organischen Substanzen schwarz und zerstören sie, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist.

Sie sollen von jedem fremden Metalle frei sein.

Die Darstellung des krystallisirten salpetersauren Silberoxydes ist eine sehr einfache Operation; das Silber löst sich in verdünnter

Verfahren. Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur und es ist nur gelinde Wärme nöthig, um die raschere Oxydation zu fördern. Wirkt mässig concentrirte Salpetersäure auf fein vertheiltes Silber, wie dies bei der Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege erhalten wird, so findet in Folge der heftigen Oxydation eine so stürmische Entwicklung von salpetrigsaurem Gase statt, dass die saure Lösung aus dem Gefässe überzuschäumen droht und jedenfalls durch Verspritzen viel verloren geht. Verdünnte Säure greift, besonders wenn zu Anfang gelinde Wärme mitwirkt, das Silber allerdings noch rasch, aber nicht mehr so stürmisch an, dass ein Ueberschäumen zu besorgen ist. Hat man keinen grossen Ueberschuss an Säure genommen, so wird gegen Ende, um die letzten Reste des Silbers zu lösen, die Mitwirkung von Wärme wieder nöthig. Die Lösung wird unter Vermeidung eines jeden Verlustes und jeder Verunreinigung in einem Setzkolben vorgenommen, der so geräumig ist, dass die Säure ihn nicht über die Hälfte erfüllt. In den Hals des Kolbens gibt man einen kleinen in eine längere Spitze ausgezogenen Filtrirtrichter, der den entweichenden Dämpfen allerdings den Ausweg gestattet, aber die aufspritzende Flüssigkeit immer wieder in den Kolben zurückführt und gleichzeitig die Verunreinignng von Staub u. dgl. verhindert. Behufs der Beurtheilung der nöthigen Menge Salpetersäure möge angeführt werden, dass 8 Loth reines Silber $12\frac{1}{2}$ Loth salpetersaures Silberoxyd geben und hierzu von der officinellen verdünnten Salpetersäure 27 Loth nach der stöchiometrischen Berechnung erfordert werden. Mit dieser berechneten Menge Salpetersäure reicht man aber nicht aus, theils, weil mit den entweichenden Dämpfen immer auch Salpetersäure abdunstet, theils, weil keine völlige Reduction der Salpetersäure bis zu Stickoxydgas erfolgt, endlich, weil zur Beförderung der Krystallbildung freie Säure in der salpetersauren Silberoxydlösung vorhanden sein muss. Die vierfache Gewichtsmenge vom angewandten Silber reicht aber bei Anwendung einer Säure vom spec. Gew. 1·14 mehr als hin. Bei Anwendung einer concentrirteren Säure darf nicht die ganze Menge Silber mit der Säure in Berührung gebracht, sondern es müssen kleine Portionen des ersteren nach und nach in die Säure eingetragen werden. Bei Anwendung der concentrirtesten Säure würde die Auflösung des Silbers bald ins Stocken gerathen, dagegen auf Zusatz von Wasser zu tumultuarisch erfolgen.

Lösung in NO_5.

Nöthige Menge.

Die Pharmacopöe schreibt vor, die erhaltene Lösung zu filtriren. Diese jedenfalls mit einem Verluste verknüpfte Operation wird nur bei

Anwendung unreiner Materialien oder bei nachlässiger Arbeit nöthig, hat man durch eine zweckmässige Wahl des Gefässes jede mechanische Verunreinigung von Staub u. dgl. abgehalten, so erhält man eine so klare Lösung, dass sie durch filtriren nicht mehr klarer werden kann; man braucht daher nur die Flüssigkeit an einem vor Staub geschützten Orte in einer Porzellanschale abzudampfen, bis sich an den Gefässwandungen Kryställchen zeigen, und sie dann an einem kühlen Orte der Ruhe zu überlassen. Hat man bis zum Krystallisationspunkt verdampft, so erscheint nach mehreren Stunden die ganze Flüssigkeit zu Krystallblättern erstarrt. Man bringt diese mittelst eines reinen Glasstabes von der Schale auf einen Glastrichter mit engem Abflussrohr und lässt die Mutterlauge abtropfen, hierauf spritzt man die Salzmasse mit kaltem destillirten Wasser ab, um den grösseren Theil der anhängenden Säure zu entfernen, gibt den mit einer Glastafel bedeckten Trichter an einen mässig warmen Ort und bewahrt endlich, wenn die Masse völlig trocken geworden ist, diese in einem mit einem Glaspfropfe verschliessbaren Glase auf.

Krystallisiren.

Da in der Apotheke der Verbrauch an geschmolzenen salpetersaurem Silberoxyde grösser ist als an krystallisirtem, so wird es bequemer sein, die von den Krystallen erhaltene Mutterlauge sammt dem Waschwasser auf Höllenstein zu verarbeiten, als durch wiederholtes Eindampfen weitere Krystalle zu gewinnen.

Verwendung der Mutterlauge

Das salpetersaure Silberoxyd bildet farblose, gerade rhombische und sechsseitige wasserfreie Tafeln, erfordert 1 Theil kaltes Wasser und 4 Theile kochenden Weingeist zur Lösung, welche, wenn jede freie Säure entfernt ist, neutral reagirt. Das salpetersaure Silberoxyd wird am Lichte nicht zersetzt, es ist daher nicht nöthig, dasselbe in geschwärzten Gläsern aufzubewahren, dagegen wird es von organischen Stoffen sehr leicht zersetzt, diese, nicht aber das Sonnenlicht, bedingen die Schwärzung und Reduction des Silbersalpeters; man hat daher bei dessen Aufbewahrung mehr die Berührung mit organischen Substanzen, Staub u. dgl., als den Zutritt des Lichtes zu verhindern. Die Krystalle dieses Salzes verwandeln sich in Papier gewickelt nach und nach ohne Verlust der Gestalt in Blätter von metallischem Silber (Filière), Zucker, Stärke, Gummi, gerbstoffhältige Substanzen u. dgl. wirken rasch zersetzend. Auf die thierischen Gewebe wirkt der Silbersalpeter ätzend, giftig, und die betroffenen Stellen werden bei Einwirkung des Lichtes dauerhaft geschwärzt; nur durch wiederholtes Waschen oder Abreiben mit feuchtem Cyankalium lassen sich solche

Eigenschaften.

schwarze Flecken wieder entfärben. Die meisten oxydirbaren Substanzen entziehen dem salpetersauren Silberoxyd den Sauerstoff. Den Phosphor scheidet aus der Auflösung des Salzes das Silber in ähnlicher Weise aus, wie Zink oder Eisen das Kupfer aus seinen Lösungen fällen. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt das salpetersaure Silberoxyd ohne Gewichtsverlust und erstarrt dann zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Ist meist sauer von anhängender NO_5.

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd wird häufig in Lösungen als Augenwasser verordnet, nach der Vorschrift der Pharmacopöe wird aber das Salz nicht völlig frei von anhängender Salpersäure erhalten. Es scheint nicht, dass die Aerzte diese Verunreinigung scheuen, sie würden sonst eine Auflösung des Höllensteins verordnen. Würde ein vollkommen neutral reagirendes, also von überschüssiger Säure freies Silbersalz verlangt, so müssten die Krystalle des salpetersauren Silberoxydes vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, dann nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung zur Trockene verdunstet werden, weil in einer vollkommen neutralen Lösung die Krystallisation zu langsam erfolgt, überdies nicht die Krystalle, sondern nur das krystallinische Pulver der Apotheker zum Dispensiren benöthiget.

Prüfung auf die Reinheit.

Die Prüfung des krystallisirten salpetersauren Silberoxydes auf seine Reinheit wird auf die im folgenden Artikel angegebene Weise ausgeführt. Nur muss darauf gesehen werden, dass die Krystalle vollkommen trocken seien, im Gegentheile enthielten sie viel überschüssige Säure.

---

† 97. Argentum nitricum fusum.

Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd.

Lapis infernalis.

℞

Reines Silber . . . . . *nach Belieben.*

Löse es in gelinder Wärme in

verdünnter reiner Salpetersäure . *der genügenden Menge.*

Die Lösung dampfe bei gelindem Feuer in einem Porzellangefässe zur Trockene ab, hierauf erhöhe nach und nach die Wärme bis die Salzmasse wie Oel fliesst, die geschmolzene Masse giesse in einen zuvor gut gereinigten und

erwärmten eisernen Model, damit sie nach dem Erkalten die Stängelchenform erlange.

Die in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahrenden Stängelchen seien weiss oder aschgrau, von aus dem Mittelpunkte ausgehenden strahlig krystallinischem Bruche und im Uebrigen von denselben charakteristischen Eigenschaften wie das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd.

Nothwendige Cautelen.

Bei Darstellung des Aetzsteins ist vorzüglich darauf zu sehen, dass die Salzmasse vor dem Schmelzen gut ausgetrocknet sei, denn nur dann kommt sie in ruhigen Fluss, ohne Dämpfe auszustossen und ein Aufspritzen der Masse zu veranlassen; man steigert daher die Verdunstungswärme erst dann, wenn die Masse vollkommen trocken geworden ist und sich aus derselben keine Dämpfe mehr entwickeln. Die zum Schmelzen nöthige Hitze liegt noch unter der Rothglühhitze und soll auch nicht höher gesteigert werden, als eben erforderlich ist, indem sonst Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Silberoxyd sich der Salzmasse beimengt. Sehr hat man darauf zu achten, dass während dem Schmelzen kein brennbarer Körper, z. B. Kohlensplitterchen u. dgl. in die Masse gelangen, es würde eine augenblickliche Verpuffung erfolgen. Daher ist es am zweckmässigsten, die Schmelzung auf einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge vorzunehmen. Dass das Schmelzen in demselben Gefässe, in welchem man das Eindampfen der Lösung vorgenommen hat, den wenigsten Verlust bringt und daher am vortheilhaftesten ist, liegt auf der Hand. Nur wer im Besitze eines kleinen silbernen Schmelzlöffels ist, kann bequemer mit diesem die Schmelzung vornehmen, da er stets nur so viel von der Salzmasse zum Schmelzen zu bringen braucht, als zur Ausfüllung der Form erforderlich ist. Um beim Ausgiessen selbst keinen Verlust zu erleiden, wähle man zum Schmelzen eine Schale mit einem gut vor- und zugleich etwas abwärts gezogenen Ausgusse. Die Form muss sehr rein geputzt und glatt sein, damit die Stängelchen leicht daraus gehoben werden können; das Befetten derselben oder das Bestäuben mit Magnesia ist nicht nothwendig, und wenn man schön weisse Stängelchen haben will sogar zweckwidrig, weil etwas Silberoxyd reducirt und dadurch der Höllenstein grau wird. Das Anwärmen derselben ist nöthig, weil sonst die Stängelchen während dem Eingiessen erstarren und ungleich ausfallen, indem sie nicht durchweg die ganze Form erfüllen, einen weiteren Vortheil bietet das stärkere Anwärmen da-

Formen der Stängelchen.

durch, dass die Stängelchen in Folge des langsamen Erkaltens in der Form einen festeren Zusammenhang gewinnen und weniger brüchig werden. Hat man die ganze Salzmasse zum Schmelzen gebracht, so lässt es sich wegen der längeren Zeit, die zum Formengiessen erfordert wird, nicht vermeiden, dass durch die anhaltende Wärme eine allmählige Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes eintritt, und so die zuletzt gegossenen Stückchen weniger schön weiss ausfallen als die ersteren. Praktische Chirurgen ziehen den grauen Höllenstein dem weissen vor, und zwar nicht ohne Grund; er ist weniger zerbrechlich und daher besser zu handhaben. Blendend weisser Höllenstein ist sehr zerbrechlich, er sollte von Aerzten nicht gefordert und von Apothekern nicht gemacht werden. Die Apotheke ist nicht ein Verkaufsladen für chemisch reine Präparate, sondern für Arzeneimittel. Nicht immer entspricht aber das chemisch reinste Präparat zugleich auch am besten dem Heilzweck.

Aufbewahrung. Häufig pflegt man den Höllenstein zwischen Leinsaamen, Hirse u. dgl. aufzubewahren, um das Zerbrechen der Stängelchen zu verhüten. Die oberflächliche Zersetzung, die hierdurch die Stängelchen erleiden, wird man wohl nicht zuhoch anschlagen; man kann sie indess vermeiden, wenn die Aufbewahrung in weithalsigen Stopelgläsern geschieht, in die man die Stängelchen ihrer Länge nach einstellt und den leergebliebenen Raum mit Asbest ausfüllt.

Charakteristische Merkmale. Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd zeigt ein sternförmig strahlendes Gefüge, war aber die Schmelzhitze zu niedrig, oder vielmehr wurde sie zu früh unterbrochen, oder enthält der Höllenstein fremde Metalle, so tritt der strahlige Bruch nicht auf; wird der Höllenstein zu stark erhitzt, so entweicht anfangs Sauerstoff und es bildet sich salpetrigsaures Silberoxyd, dass in kaltem Wasser schwer löslich ist, bei noch weiterer Hitze scheidet sich metallisches Silber aus. Man bemerkt dieses häufig bei zu lange fortgesetztem Schmelzen an dem dünnen Silberhäutchen, das die geschmolzene Masse bedeckt; bei der Auflösung in Wasser bleibt dann ein schwarzes Pulver ungelöst zurück. War das Silber kupferhältig, so erscheint

Kupferhältiges Präparat. der Höllenstein nie weiss, sondern mehr oder weniger grün, oder selbst schwarz, wenn das Erhitzen länger fortgesetzt wurde; das salpetersaure Kupferoxyd wird nämlich viel leichter in der Hitze zersetzt, als das entsprechende Silbersalz und man hat auf dieses Verhalten sogar eine Methode, aus kupferhältigem Silber reinen Höllenstein darzustellen, gestützt.

Dieses Verfahren, welches auch die preussische Pharmacopöe aufgenommen hat, ist aber eines der schlechtesten, welche empfohlen wurden, einerseits deshalb, weil eine einmalige Schmelzung nie zum Ziele führt, sondern diese wiederholt werden muss, wird aber die erkaltete schwarze Masse in Wasser gelöst, so findet eine andere Wechselwirkung statt, das ausgeschiedene Kupferoxyd entzieht nämlich dem Silbersalze die Salpetersäure und man erhält eine nahezu eben so stark blau gefärbte Lösung, als die ursprüngliche war; als weiterer Nachtheil ist der hervorzuheben, dass das schmelzende salpetersaure Kupferoxyd, während es seine Salpetersäure abgibt, ein beständiges Aufspritzen der flüssigen Masse veranlasst, und ein dritter sehr wesentlicher Uebelstand ist der, dass es keine Grenze gibt, bei welcher man erkennen könnte, dass die Zersetzung des Kupfersalzes zu Ende sei und jene des Silbersalzes beginnt, denn es ist auch absolut unmöglich, die Temperatur gerade bei dem Grade zu erhalten, bei welchen das Silbersalz noch Zersetzung verträgt, weil die Absorption der Wärme mit der Dauer der Einwirkung stetig zunimmt. Ueberhaupt wird jeder Apotheker, der salpetersaures Silberoxyd bereitet, zur Ueberzeugung gekommen sein, dass man im Kleinen nur mit reinem Silber vortheilhaft arbeitet und jede von den empfohlenen Methoden so viele Mängel hat, dass es eine weit kleinere Mühe ist, vorerst reines Silber darzustellen, als kupferhältiges salpetersaures Silberoxyd von seinem Kupfergehalte zu befreien. — Darstellung aus kupferhältigem Silber.

Das salpetersaure Silberoxyd muss sich, wenn es vollkommen rein ist, in kaltem Wasser leicht und vollständig lösen, die Lösung muss wasserhell und farblos sein, und darf nach Ausfällung des Silbers mittelst Salzsäure beim Verdampfen keinen Rückstand lassen. Die Verunreinigungen des Höllensteins können entweder vom Silber oder von der Salpetersäure bedingt sein. Wurde unreines Silber zur Darstellung genommen, so kann derselbe Kupfer, Blei oder Wismuth enthalten, auf nassem Wege dargestelltes Silber kann eisen- oder zinkhältig sein. Die erst genannten drei Metalle entdeckt man in einer Probe des in Wasser gelösten Höllensteins, aus der man durch Salzsäure das Silber fällte; die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff braunschwarz. Speciell werden die Metalle nachgewiesen, wenn eine neue Probe des Höllensteins mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird, eine blaue Färbung der Lösung deutet auf Kupfer, ein etwa gleichzeitig entstehender weisser Nieder- Kriterien der Reinheit. Kupfer. Blei

Wismuth. schlag auf Blei und Wismuth. Wird dieser Niederschlag von der ammoniakalischen Lösung getrennt, gewaschen und dann mit Kalilauge erwärmt, so löst er sich, wenn er aus Bleioxyd besteht, während das Wismuthoxyd ungelöst bleibt; aus der alkalischen Flüssigkeit wird hierauf das Blei durch Schwefelsäure
Zink. gefällt. Die Gegenwart von Zink und Eisen entdeckt man
Eisen. gleichfalls in einer Probe der Silberlösung, aus welcher zuerst das Silber mittelst Salzsäure gefällt wurde; die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung gibt, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt wurde, auf Zusatz von Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, wenn Zink, einen schwarzen, wenn Eisen vorhanden ist; Spuren von Eisen zeigt eine entstehende grüne Färbung der Flüssigkeit an. Sind beide Metalle gleichzeitig aufzusuchen, so übersättiget man die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, es fällt das Eisenoxyd als rostbrauner Niederschlag heraus, das Zinkoxyd bleibt dagegen in Ammoniak gelöst und wird daraus auf Zusatz von Schwefelammonium niedergeschlagen.

Alle Metalle. Wollte man auf alle genannten Metalle zugleich bei der Untersuchung Rücksicht nehmen, so thut man am besten, aus einer grösseren Probe der Höllensteinlösung das Silber zu fällen und die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockene zu verdunsten; den in Wasser gelösten Rückstand säuert man mit etwas Salzsäure an und versetzt ihn mit Schwefelwasserstoff in Ueberschuss. Die gefällten Schwefelmetalle werden von der Flüssigkeit getrennt, diese, wie angegeben, auf Zink und Eisen weiter geprüft (wobei aber nöthig ist, das Schwefelwasserstoffgas, welches in der Flüssigkeit absorbirt ist, durch Erwärmen und einige Tropfen Salpetersäure zu zerstören). Die durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle wäscht man, löst sie in concentrirter heisser Salpetersäure, die Lösung prüft man mit Schwefelsäure auf Blei, mit überschüssigem Wasser auf Wismuth und mit Ammoniak auf Kupfer.

Schwefelsäure. Eine durch die Salpetersäure bedingte Verunreinigung ist die mit Schwefelsäure. Käuflicher Höllenstein ist bisweilen bis über 3 % mit schwefelsaurem Silberoxyd verunreiniget. Dieses bleibt beim Auflösen einer Probe des Höllensteins in Weingeist als Rückstand und giebt mit salpetersaurem Baryt versetzt, einen weissen, in Säuren
Chlorsilber. unlöslichen Niederschlag. Chlorsilber könnte der Höllenstein enthalten, wenn das Silber in unreiner Salpetersäure gelöst und die nicht filtrirte Lösung wieder verarbeitet worden wäre; es bleibt in

Wasser ungelöst, löst sich aber in Ammoniak und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Salpetersäure wieder gefällt.

Die häufigste Verfälschung des Höllensteins geschieht mit Salpeter, sie beträgt oft über 10 %. Man entdeckt sie in einer Probe, aus der durch Salzsäure das Silber entfernt wurde, an den Krystallen, welche sich beim Verdunsten der abfiltrirten Lösung bilden, und sich sowohl durch ihre Form, als ihren Geschmack als Salpeter zu erkennen geben. Eine allfällige Verfälschung mit salpetersaurem Bleioxyd entdeckt man durch verdünnte Schwefelsäure, welche in einer verdünnten derartig verfälschten Höllensteinlösung einen reichlichen weissen Niederschlag erzeugt. Im Handel kommt auch ein ganz schwarzer Höllenstein vor und er wird sogar nicht so selten verlangt, er enthält Kupferoxyd oder Braunstein beigemengt; ersteres löst sich in Salzsäure, letzterer entwickelt damit beim Erwärmen Chlorgas.

Verfälschung mit Salpeter.

Mit salpetersaurem Bleioxyd

Kupferoxyd

Kleine Beimengungen von fremden Metallen wären bei bloss äusserlicher Anwendung des salpetersauren Silberoxyds zu vernachlässigen, nur eine etwas gröbere Verunreinigung mit Kupfer aus dem Grunde zu beanständen, weil das salpetersaure Kupferoxyd ein zerfliessliches Salz ist, dass in die wunden Hautstellen sich verbreitet und so eine ausser dem Zwecke des Arztes liegende Reizung der Umgebung der geätzten Stelle veranlasst. Für den inneren Gebrauch muss das salpetersaure Silberoxyd völlig frei von Metallen sein, und es ist nur zu loben, dass die Pharmacopöe bloss reines Silber zur Bereitung des Silbersalpeters vorschreibt und den in den meisten Dispensatorien üblichen Schlendrian hierin nicht gefolgt ist.

Das salpetersaure Silberoxyd kann beim innerlichen Gebrauche nicht lange als solches auf den Organismus einwirken, noch weniger in die Blutmasse unverändert übergehen; denn es geht mit Schleim, Eiweiss, Pepsin, mit den Leimsubstanzen Verbindungen ein, und wird durch die im Magen vorhandene Salzsäure und Chlormetalle rasch in Chlorsilber übergeführt, auf welche Weise dieses ins Blut gelangen könnte, lässt sich nicht angeben; die im Magen und Darmkanale vorhandenen Chlormetalle, insbesondere das Kochsalz, vermögen allerdings jedoch in gewöhnlicher Temperatur nur sehr geringe Mengen Chlorsilber zu lösen, ob nur eine diesen äquivalente Menge gelöst werde, ist nicht ermittelt, und es scheint gewagt, damit die Frage, wie das Silber ins Blut übergeführt werde, lösen und die medicinischen Wirkungen des Silbers erklären zu wollen. Bekanntlich

Verhalten zu organischen Stoffen.

lösen sich die Metallalbuminate im überschüssigen Eisweis, es kann somit auch durch dieses der Uebergang des Silbers ins Blut vermittelt werden. Das salpetersaure Silberoxyd wirkt antiseptisch und thierische Stoffe, welche mit verdünnten Silberlösungen getränkt werden, mumificiren, auch Wasser, welches nur Spuren dieses Salzes enthält, geräth nicht in Fäulniss, selbst wenn es noch so lange aufbewahrt wird. Sind Malaguti's, Durocher's und Sarzeaud's Versuche richtig, so findet sich ein kleiner Silbergehalt im Seesalz (im Meerwasser etwa 1 Milligramme in 100 Litern) in verschiedenen Fucusarten, in allen chemischen Präparaten, zu deren Bereitung Seesalz dient, in der Asche von Landpflanzen, von Ochsenblut, im Steinsalz.

---

98. Argentum purum.

Reines Silber.

℞

Silber . . . . . *nach Belieben.*

Löse es in der . . . . . *nöthigen Menge*

verdünnter reiner Salpetersäure.

Die Lösung verdünne mit

gemeinem Wasser . . . . . *in genügender Menge.*

Hierauf tröpfle so lange

gemeine Chlorwasserstoffsäure

zu, als noch ein Niederschlag entsteht, welchen mit destillirtem Wasser vollständig aussüsse. Den ausgewaschenen Niederschlag übergiesse mit

destillirtem Wasser,

welches mit einer kleinen Menge

Chlorwasserstoffsäure

gemischt ist, in der Weise, dass der Niederschlag davon bedeckt wird, dann stecke reines Eisenblech hinein. Lasse das Ganze stehen, bis die weisse Farbe des Niedershlages in eine aschgraue sich verwandelt hat.

Hierauf wird das Eisenblech entfernt, das ausgeschiedene Silber zuerst mit wenig verdünnter Salzsäure und dann mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen.

Das so erhaltene reine Silber trockene.

Es ist ein aschgraues Pulver.

Es soll frei von fremdartigen Metallen sein.

Diese Vorschrift zur Darstellung des reinen Silbers ist so Verfahren.
umständlich, dass wenig hinzu zu fügen ist. Die Auflösung des käuflichen Silbers geschieht am zweckmässigsten in einem etwas höheren Becherglase, eine vorläufige Verkleinerung der Silberstücke ist nicht nothwendig, da das Silber in reiner verdünnter Salpetersäure, besonders bei Anwendung gelinder Wärme, leicht löslich ist; man nimmt reine Salpetersäure, um die Ablagerung einer Schichte Chlorsilbers zu verhüten, welche das metallische Silber der Einwirkung der Salpetersäure entzieht. Das Filtriren der erhaltenen Silberlösung kann man sich ersparen, wenn man die zu lösenden Silber- Lösung.
stücke vor der Lösung vom mechanisch anhängenden Schmutze gut gereiniget hat. Das Verdünnen der erhaltenen Lösung mit Wasser geschieht zu dem Zwecke, um die Fällung des etwa im Silber enthaltenen Bleies durch die Salzsäure zu verhüten; man bewirkt sie in der Weise, dass man etwa das 4—6fache Volumen Wasser zusetzt; die Anwendung von gemeinem Wasser ist aus dem Grunde zulässig, weil die Salze desselben in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben, also ihre Ausscheidung nicht zu besorgen steht; aus gleichem Grunde kann auch die gemeine Chlorwasserstoffsäure zur Fällung benützt werden.

Die Fällung des Chlorsilbers wird zweckmässig in der Fällung mit HCl.
Wärme vorgenommen, weil es hierbei zu grösseren Klumpen zusammengeht, die sich aus der Lösung schnell zu Boden setzen, und daher durch Decanthiren sich waschen lassen, somit die ganze Darstellung des reinen Silbers in demselben Gefässe vorzunehmen gestatten.

Das Auswaschen des Chlorsilbers muss vollständig Auswaschen.
sein, denn im Gegentheile würden durch das eingelegte Eisen auch die in der Lösung noch vorhandenen Metalle gefällt, und somit eine neue Verunreinigung des Silbers bedingt, welche selbst beim nachfolgenden Auswaschen mit Salzsäure sich nicht mehr beseitigen lässt, weil sich die verunreinigenden Metalle — das Kupfer und Blei — in verdünnter Salzsäure nicht lösen. Man muss daher das Waschen des Chlorsilbers so lange fortsetzen, bis eine Probe des decanthirten Waschwassers ohne Rückstand zu lassen, verdampft und auf Lakmuspapier nicht reagirt. Um die Reduction des Chlorsilbers Reduction
durch das Eisen zu begünstigen, wird dasselbe mit salzsäurehältigem Wasser etwa zollhoch überdeckt, denn der galvanische Process, in Folge dessen die Zerlegung des Chlorsilbers erfolgt, tritt in der feuchten und sauren Masse rascher ein und geht schneller vor sich, als wenn dieselbe trocken ist. Die Eisenplatte muss blank sein, ist sie

rostig, so wird das reducirte Silber eisenhältig, weil sich das abgeschiedene Oxyd selbst nach langem Waschen mit Salzsäure nicht völlig entfernen lässt, überdies tritt die Zersetzung des Chlorsilbers selbst viel langsamer ein, wenn das Eisen mit einer Oxydschichte bedeckt ist. Man könnte statt Eisen auch Zink zur Reduction benützen, aber da dieses immer fremde Metalle enthält, Cadmium, Blei, Zinn u. s. w., die sich, wenn das Zink gelöst ist, dem Silberniederschlag beimengen und durch das nachfolgende Waschen mit Salzsäure nicht vollkommen entfernen lassen, so eignet es sich für dieses Reductionsverfahren weniger. Die Reduction erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und ist in 12 Stunden beendet, wenn anders das Eisenblech ganz vom Chlorsilber überdeckt wurde. Ein zeitweiliges Umrühren der Masse, um stets neue Partikeln des Chlorsilbers mit dem Eisen in Berührung zu bringen, ist gerade nicht absolut nothwendig, denn die reducirende Wirkung des Eisens setzt sich durch die ganze Masse fort. Dagegen kann man durch Hinstellen an einen warmen Ort die Zersetzung fördern. Das Becherglas bedeckt man mit einer Glasplatte, um jede mechanische Verunreinigung abzuhalten. Lässt man nach beendeter Reduction die Flüssigkeit längere Zeit mit dem reducirten Silber in Berührung, so scheidet sich an der Oberfläche ein gelbes Häutchen von Eisenoxyd aus, wodurch dann das Auswaschen des Silbers erschwert wird. Kleine Eisennägel oder feinen Drath zur Reduction zu verwenden, ist nicht räthlich, da es schwer ist, die kleinen Eisenreste vom Silberniederschlage auszulesen, und dann ein längeres Auswaschen mit Salzsäure nöthig wird. Nach beendeter Reduction entfernt man zuerst das Eisenblech, spritzt die anhängenden Silbertheilchen mittelst der Waschflasche in das Gefäss zurück, dann neigt man letzteres sanft, um die Lösung möglichst abfliessen zu lassen; den Rückstand übergiesst man mit stark verdünnter Salzsäure und lässt ihn an einem warmen Orte einige Zeit stehen, um die etwa vorhandenen Eisentheilchen völlig zur Lösung zu bringen. Das Auswaschen des Silbers mit salzsäurehältigem Wasser muss so lange geschehen, bis eine mit Ammoniak neutralisirte Probe des Waschwassers mit Schwefelammonium versetzt, keinen schwarzen Niederschlag oder eine grüne Färbung hervorbringt. Hierauf setzt man das Auswaschen mit destillirtem Wasser so lange fort, bis blaues Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird. Das Trocknen des Niederschlages ist nur dann nöthig, wenn man das Silber nicht sogleich zu salpetersaurem Silberoxyd verarbeitet.

Digestion mit HCl.

Anstatt die Reduction des Chlorsilbers durch Einlegen einer Eisen- oder Zinkplatte zu bewirken, kann man sie auch durch Bildung einer einfachen galvanischen Kette vornehmen. Man hat dadurch den Vortheil, dass das reducirende Metall in keine directe Berührung mit dem Silber kommt, und daher auch dieses nicht so leicht damit verunreiniget werden kann. Zu diesem Ende gibt man das Chlorsilber in ein Becherglas, das etwa zu 2 Drittheilen mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist und mittelst einer Klammer von Eisendrath einen Glascylinder trägt, dessen eines Ende mit einer Thierblase verbunden ist. Man hängt nun einen mit Quecksilber abgeriebenen Zinkblock mittelst eines stärkeren Kupferdrathes in den Glascylinder so ein, dass er nicht auf der Blase aufliegt, befestigt an das Ende des Kupferdrathes eine Silberplatte und senkt diese in das Chlorsilber ein. Der den Zinkblock enthaltende Cylinder muss nahe bis zum Chlorsilber in das Becherglas eingesenkt sein, und ebenfalls mit sehr verdünnter Schwefelsäure angefüllt werden. In kurzer Zeit verliert um die Silberplatte herum das Chlorsilber seine weisse Farbe, es entsteht um dieselbe ein allmählig immer wachsender brauner Kreis, an dem man die fortschreitende Reduction erkennen kann. Stellt man das Becherglas an einen warmen Ort, so geht die Zersetzung rascher vor sich, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur ist sie je nach der Masse des Chlorsilbers in 12—24 Stunden beendet. Man erkennt dies leicht daran, dass aus dem Silberschwamme Gasblasen in reichlicher Menge auftreten. Auf galvanischem Wege

Ist Zink mit einem anderen Metalle in leitender Verbindung, so veranlasst es schon in gewöhnlichem, leichter noch in angesäuertem Wasser einen hydroelectrischen Strom, in Folge dessen das Wasser zersetzt wird, dessen Sauerstoff wandert als electro-negativer Körper zum positiven Pole — dem Zink, der Wasserstoff dagegen tritt am negativen Pole aus, wo er das Chlorsilber trifft und seine Affinität zum Chlor geltend macht, das er dem Silber entzieht; solcher Art scheidet sich unter Bildung von Salzsäure am negativen Pole das metallische Silber aus, während am positiven Pole Zinkoxyd gebildet wird, das sich in der sauren Flüssigkeit auflöst. Selbstverständlich muss demnach der Zinkblock wenigstens so gross sein, dass sein Gewicht im aequivalenten Verhältnisse zur Menge des Chlorsilbers steht, denn dieses kann nur so lange fort reducirt werden, als Zink vorhanden ist, welches das Wasser zersetzt und dessen Sauerstoff aufnimmt. Für je 143·5 Gwthl. Chlorsilber werden 32·2 Gwthl. Zink in Zinkoxyd verwandelt und aufgelöst. Das Auswaschen des reducirten Silbers muss in derselben Weise wie oben geschehen. Man hebt den Glascylinder sammt dem Zinkblock aus dem Becherglas, entleert den flüssigen Inhalt und wäscht den Silberniederschlag mit destillirtem heissen Wasser so oft aus, bis eine Probe des Waschwassers ohne Rückstand zu lassen verdampft.

Hat man eine Kupfer-, Silber- oder Platinschale zur Disposition, so lässt sich nach Brunner der einfachste Reductionsapparat in der Weise herstellen, dass man die äussere Fläche der Schale derart mit Wachs überzieht, dass nur in der Mitte des Bodens eine 1—2 Zoll grosse runde Fläche frei bleibt. Man gibt in die Metallschale das Chlorsilber und stellt sie dann mit der nicht überdeckten Fläche auf eine Zinkscheibe, die auf dem Boden einer grösseren Porzellanschale liegt, beide Schalen füllt man mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, und zwar die grössere so voll, dass die innere Schale ganz von der

Flüssigkeit überdeckt ist. Die Reduction beginnt vom Rande aus und ist in 24—48 Stunden beendet.

Bei allen hier angeführten Reductionsmethoden ist der Verlust an Silber fast Null; keine andere von den vielen Methoden lässt sich mit einfacheren Mitteln, wohlfeiler und bequemer ausführen. Die von Levol in der Pariser Münze eingeführte Methode besteht darin, dass man das Chlorsilber in einer Kalilauge (6 Theile Kali auf 15 Theile Wasser), der Zucker zugesetzt ist, kocht. Offenbar dauert das Auswaschen des erhaltenen Silberpulvers bei dieser Methode viel länger.

Die Eigenschaften des Silbers sind so allgemein bekannt, dass ihre Angabe hier füglich übergangen werden kann.

Reagentien auf Silber.

Das zuverlässigste Erkennungsmittel für Silber ist Salzsäure. Bei Gegenwart von salpetersaurem Quecksilberoxyd versagt aber die Salzsäure ihren Dienst, denn das gebildete Chlorsilber ist in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung löslich. Hat man Ursache die Gegenwart dieses Salzes zu vermuthen, so muss, um die Fällung des Chlorsilbers zu bewirken, vorher essigsaures Alkali zur Lösung gesetzt werden. Alle Silbersalze (ausgenommen Jodsilber) sind in Ammoniak löslich.

---

† 99. Arsenicum album.

Weisser Arsenik.

Acidum arsenicosum. Oxydum Arsenici album.

Der bei den hüttenmännischen Processen erhaltene weisse Arsenik stellt dichte, schwere, weisse, durchsichtige oder undurchsichtige (opake) geruchlose Massen dar, welche sich im Wasser schwer lösen, in der Hitze einen weissen Rauch entwickeln, auf glühenden Kohlen Knoblauchgeruch verbreiten.

Dieses verderblichste Gift muss mit besonderer Sorgfalt, und zwar unter dem Verschlusse des Apothekenvorstandes, an einem von den übrigen Arzneien ganz entfernten Orte aufbewahrt werden.

Die arsenige Säure wird im Grossen als Nebenproduct bei den Smaltewerken und aus dem Arsenkies in Gestalt eines graulichen Mehles erhalten, das in eisernen Gefässen sublimirt und solcher Art von den anhängenden Verunreinigungen befreit wird. Diese sublimirte

arsenige Säure ist fast rein; sie kommt im Handel in Gestalt von durchscheinenden bis durchsichtigen farblosen oder schichtenweise gelb gefärbten Stücken vor, die muschlig brechen, von aussen häufig emailartig aussehen, im Innern einen vollkommen durchsichtigen glasigen Kern zeigen, geruchlos und von schwach styptischen süsslichem Geschmacke sind, im kalten Wasser sich sehr langsam und schwer, etwas leichter in heissem Wasser lösen. Aus den Sublimirgefässen herausgenommen ist die arsenige Säure amorph, nach längerem Liegen an der Luft geht sie aber in den krystallinischen Zustand über, dadurch erhält die anfangs durchsichtige glasartige Masse ein emailartiges Ansehen und wird leichter zerreiblich. Dieser Uebergang von dem amorphen in den krystallinischen Zustand beginnt von der Oberfläche und setzt sich langsam ins Innere fort, dadurch bekommt auch die in grösseren Stücken bewahrte arsenige Säure das eigenthümliche geschichtete Aussehen, und diesen Schichten entsprechend, verschiedene physicalische Eigenschaften. Die äussere milchweisse krystallinische Schichte löst sich in Wasser schwerer als die innere glasige, und zwar braucht jene die 3fache Wassermenge von dieser. Beim Pulvern geht die glasige Säure in die krystallinische Form, die krystallisirte Säure dagegen beim Kochen in die amorphe über. Dieses eigenthümliche Verhalten hat die vielen sich widersprechenden Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse der arsenigen Säure veranlasst. Die amorphe Säure fordert ungefähr 10 Theile heisses und 50 Theile kaltes Wasser zur Lösung, die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. In Säuren, besonders in Salzsäure löst sich die arsenige Säure leichter auf. Die gesättigte heisse Salzsäurelösung scheidet beim Erkalten die arsenige Säure krystallinisch aus. Auch aus einer gesättigten Lösung der arsenigen Säure in Ammoniak setzen sich octaedrische Krystalle an, welche kein Ammoniak enthalten. In Fetten und Oelen löst sich die arsenige Säure auf, und bildet mit einigen eine pflasterartige schwarze Masse.

Eigenschaften der arsenigen Säure.

Die arsenige Säure erleidet eine Reduction durch Wasserstoff, durch Kohle, durch viele Metalle, wenn sie in der Glühhitze mit den genannten Elementen zusammentrifft; viele Metalle reduciren aber die arsenige Säure nicht vollständig, denn neben Arsenmetallen bildet sich zugleich auch arsenigsaures oder arsensaures Metalloxyd. Trockenes kohlensaures Alkali und die alkalischen Erden bilden beim Glühen mit arseniger Säure arsensaures Salz unter Ausscheidung von Arsen. Zink und Eisen — dieses aber in geringerer Menge — ent-

Verhalten gegen reducirende Substanzen.

wickeln bei Gegenwart von Wasser, arseniger Säure und Schwefelsäure oder Salzsäure, neben Wasserstoff zugleich auch Arsenwasserstoff. Leicht reducirbare und die höheren Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, werden beim Kochen mit arseniger Säure und überschüssigem Kali in die niedereren Sauerstoffverbindungen zurückgeführt. Wird arsenige Säure (aber auch Schwefelarsen) mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, so erhält man Chlorarsen als eine an der Luft verdunstende und weisse Nebel ausstossende Flüssigkeit, die sich mit viel Wasser in arsenige Säure und Salzsäure zerlegt.

Salze. Die arsenige Säure bildet nur mit den Alkalien lösliche Salze, die Verbindungen mit den übrigen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich und mehrere schwere Metalloxyde werden aus ihrer Verbindung mit arseniger Säure durch Kali nicht gefällt.

Reagentien auf nassem Wege. Die zuverlässigsten Reagentien zur Entdeckung der arsenigen Säure sind der Marsh'sche Apparat, dessen Zusammenstellung und Gebrauchsweise bei der Erörterung des Index-Reagentium (s. Anhang) folgen wird, und der Schwefelwasserstoff. Dieser erzeugt in rein wässerigen Lösungen der arsenigen Säure nur eine gelbe Färbung, und erst beim Erhitzen oder auf Zusatz einer Säure entsteht ein gelber flockiger Niederschlag von dreifach Schwefelarsen, das in Kali, Ammoniak und kohlensauren Alkalien sich sehr leicht auflöst. Sind nur geringe Mengen arseniger Säure vorhanden, so erfordert die Abscheidung des Niederschlages längere Zeit, man muss in solchen Fällen anstatt eine Probe der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser zu prüfen, in dieselbe 12—24 Stunden Schwefelwasserstoffgas einleiten, und dann die Flüssigkeit wohlbedeckt an einen warmen Ort hinstellen. Erst wenn nach mehrtägigem Stehen kein gelber Niederschlag auftritt, kann man sich von der Abwesenheit des Arsens überzeugt halten. Eine Flüssigkeit, welche Stoffe enthält, die zersetzend auf den Schwefelwasserstoff wirken, z. B. Chlor, schweflige Säure, Salpetersäure, Eisenoxyd, eignet sich nicht zur Vornahme dieser Reaction, da die Menge des ausgeschiedenen Schwefels selbst für den Fall, wo der hinzugefügte Schwefelwasserstoff zur Fällung des Arsens ausreicht, den gelben Niederschlag nicht mehr mit Sicherheit erkennen lässt. In solchen Fällen muss man vorerst die den Schwefelwasserstoff zersetzende Verbindung wegbringen; Chlor und schweflige Säure lassen sich durch Erwärmen beseitigen, die Salpetersäure kann, wenn sie in nicht zu grosser Menge vorhanden ist, durch starke Verdünnung mit Wasser unwirksam gemacht werden, ist dagegen

Schwefelwasserstoff.

Cautelen.

die Salpetersäure in vorwiegender Menge in der Flüssigkeit enthalten, so kommt man kürzer zum Ziele, wenn man die arsenige Säure durch Zusatz von etwas Salzsäure und Erwärmen in Arsensäure verwandelt, und dann diese mit schwefelsaurer Bittererde aus der ammoniakalischen Lösung fällt.

Reagentien auf trockenem Wege.

Auf trockenem Wege lässt sich die arsenige Säure sehr leicht und schnell 1. an der Eigenschaft erkennen, auf glühenden Kohlen Knoblauchgeruch zu entwickeln; 2. an dem Metallspiegel, der entsteht, wenn man eine Probe der Substanz in das spitz ausgezogene, zugeschmolzene Ende eines Glasröhrchens gibt, unmittelbar darüber einen Kohlensplitter steckt, zuerst diesen zum Glühen bringt, und dann gleichzeitig die Substanz selbst erhitzt; unmittelbar über der Kohle setzt sich ein Metallspiegel ab. Die an Basen gebundene arsenige Säure gibt bei dieser Behandlung keinen Metallspiegel; mengt man aber das trockene Salz mit Kohlenpulver, und glüht man diese Mischung in einem Glasröhrchen bei möglichstem Abschluss der Luft, so tritt, wenn anders die arsenige Säure nicht an leichter reducirbare Metalloxyde gebunden war, der Metallspiegel auf. Bei jenen Metalloxyden dagegen, welche durch die Kohle in der Glühhitze reducirt werden, und sich mit dem Arsen zu Arsenmetall verbinden können, erhält man einen Metallspiegel nur dann, wenn die Bildung von Arsenmetall verhindert und die Trennung der arsenigen Säure von der Base begünstigt wird. Man setzt daher dem Kohlenpulver sehr vortheilhaft glasige Borsäure zu. Statt des Kohlenpulvers kann ein völlig trockenes Gemenge aus 1 Theile Cyankalium und 4 Theilen kohlensaurem Natron als reducirende Mischung benützt werden.

Glühende Kohlen.

Reduction mit Cyankalium und Soda.

Alle anderen Reactionen zur Entdeckung des Arsens sind entbehrlich, besonders wenn, was nie unterlassen werden soll, der mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag näher geprüft wird. Diese Prüfung führt man am kürzesten in der Weise aus, dass man den Niederschlag in Ammoniak löst und daraus durch Salzsäure wieder fällt; dadurch werden sowohl der allfällig ausgeschiedene Schwefel als andere Schwefelmetalle, Zinn und Antimon allein ausgenommen, vom Schwefelarsen getrennt. Den aus der ammoniakalischen Lösung abgeschiedenen Niederschlag trocknet man vollständig aus, mengt ihn mit dem oben angeführten Gemisch von Cyankalium und kohlensauren Natron, gibt ihn in eine ausgezogene und zu einer Kugel aufgeblasene Glasröhre, und glüht; alles Arsen wird hierbei abgeschieden, ver-

flüchtiget und an den kälteren Stellen des Glühröhrchens wieder zu einem Metallspiegel verdichtet. Bedingung für das Gelingen dieser Reduction ist, dass die Substanzen vollkommen trocken ins Glühröhrchen gebracht werden, und dass dieses nicht zu weit ist, damit einerseits das Arsen auf eine beschränktere Stelle verdichtet und so selbst kleinere Mengen deutlicher erkennbar werden, anderseits keine Oxydation des Arsendampfes durch die in dem zu weiten Röhrchen enthaltene Luft erfolgen könne, da auch hierdurch Spuren von Arsen der Beobachtung entgehen würden. Man pflegt aus diesem Grunde bei sehr geringen Mengen des Schwefelniederschlages die Darstellung des Metallspiegels in der Weise vorzunehmen, dass man das innige Gemenge desselben mit dem Gemisch aus Cyankalium und Soda in ein enges auf beiden Seiten offenes Röhrchen gibt, dieses in ein weiteres in eine lange engere Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt, welches mit einer Gasentwicklungsflasche in Verbindung gebracht wird, aus dem ein ganz schwacher Strom von Kohlensäure entweicht. Man erhitzt hierauf jene Stelle der Röhre, wo die Mischung sich befindet bis zum Glühen, das verflüchtigte Arsen setzt sich als Metallspiegel an der kälteren Stelle an und kann durch Erhitzen gegen die verlängerte enge Spitze zu getrieben und so deutlicher sichtbar gemacht werden. Das Kohlensäuregas verhindert die Oxydation des Arsendampfes, und macht dadurch die Probe empfindlicher, selbstverständlich darf der Gasstrom nicht zu stark sein, da er sonst den Arsendampf mit sich fortreissen würde. Sowohl das kohlensaure Gas als die Glühröhre müssen vollkommen trocken sein, damit das Arsen an der Glaswand adhaeriren könne. Man lässt das aus Kreide und Salzsäure entwickelte Gas durch concentrirte Schwefelsäure streichen, damit diese alles Wasser zurückhalte.

Unterscheidung von arseniger und Arsensäure.

Zur qualitativen Ermittlung, ob in einer Substanz arsenige oder Arsensäure vorhanden ist, dient am zweckmässigsten salpetersaures Silberoxyd, welches aus neutralen Lösungen mit der arsenigen Säure einen eigelben und mit Arsensäure einen braunrothen Niederschlag erzeugt. Selbst die mit Schwefelwasserstoff in den sauren Lösungen der arsenigen und Arsensäure erzeugten Niederschläge können sehr leicht mit salpetersaurem Silberoxyd näher unterschieden werden, da die Farbe der Schwefelniederschläge diese Unterscheidung nicht gestattet. Digerirt man nämlich die Schwefelniederschläge mit Ammoniak, und setzt dann überschüssiges salpetersaures Silberoxyd zu, so bildet sich Schwefelsilber und je nachdem drei- oder

fünffach Schwefelarsen gefällt wurde, arsenigsaures oder arsensaures Silberoxyd. Filtrirt man das Schwefelsilber ab, so lässt sich in der klaren Flüssigkeit beim Neutralisiren mit Salpetersäure das Silbersalz ausfällen und an seiner Farbe leicht als arsenig- oder arsensaures erkennen. Diese Unterscheidung wird nur dann unzuverlässig, wenn dem dreifach Schwefelarsen überschüssiger Schwefel beigemengt ist, denn in diesem Falle fällt nach der Behandlung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd nicht ein gelber, sondern ein brauner Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd nieder.

Nachweis von Arsen in vergifteten Substanzen

Sind — was in Apotheken nicht so selten vorkommt — vergiftete Gegenstände, Speisen, Getränke, der Mageninhalt, Cadavertheile auf Arsen zu untersuchen, so führt, wie ich mich nach wiederholten vergleichenden Prüfungen überzeugt habe, die von mir angegebene Methode am schnellsten und zuverlässigsten zum Ziele. Man gibt das Untersuchungsobject in eine tubulirte Retorte, welche in kleine Stücke zerschlagenes reines Steinsalz (Sal gemmae) oder in dessen Ermanglung geschmolzenes Kochsalz enthält, verbindet sie mit einem tubulirten Ballon oder mit einem Kölbchen, das mit einem zweimal durchbohrten Pfropfe verstopft wird; in den Tubus des Ballons oder in die zweite Oeffnung des Pfropfes passt man ein zweischenklichtes Verbindungsrohr ein, dessen längerer Schenkel in ein bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefülltes Glas von entsprechender Grösse taucht. Ist der Apparat zusammengestellt, so giesst man eine Portion concentrirte reine Schwefelsäure durch den Tubus der Retorte ein. Bei Cadavertheilen findet meist ein Aufschäumen statt, es darf daher, um ein Uebersteigen des Inhaltes in die Vorlage zu vermeiden, die Retorte nicht bis über die Hälfte mit der Masse gefüllt sein und keine zu grosse Menge Schwefelsäure auf einmal eingetragen werden. Sind die Cadavertheile durch die Schwefelsäure und gelindes Erwärmen zum breiigen Zerfallen gebracht, so hat man ein Aufsteigen der Masse nicht mehr zu besorgen; man bringt dann, nachdem man eine neue Portion Schwefelsäure zugegossen hat, die Masse zum Kochen, das sehr bald ohne weiteres Aufschäumen vor sich geht. Schon nach wenigen Minuten erscheint in der Vorlage ein flüssiges Destillat, welches mit Schwefelwasserstoff und in dem Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft werden kann. Ebenso wird das Wasser der zweiten Vorlage, welche gut abgekühlt werden muss, weil es die salzsauren Dämpfe absorbirt, arsenhältig. Hat man einen blos qualitativen Nachweis zu führen, so ist es hinreichend, eine halbe Stunde

durch Destillation mit Sal gemmae und SO_3.

lang zu destilliren; bei einer quantitativen Arsenbestimmung müsste die Destillation einige Stunden fortgeführt und erst dann beendet werden, wenn die von Zeit zu Zeit gewechselte zweite Vorlage, als welche selbst etwas weitere Eprouvetten dienen können, mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak keinen grünen Niederschlag mehr erzeugt.

Cautelen. Eine wesentliche Bedingung für die Isolirung des Arsens ist, dass das Kochsalz in Stücken zu den vergifteten Substanzen gegeben werde, und dass immer concentrirte Schwefelsäure im Ueberschusse vorhanden sei. Wer wie Herr Kerkhoff sehr wässerige Mischungen, gewöhnliches Kochsalz und ungenügende Mengen Schwefelsäure verwendet, wird allerdings ganz ungenügende Resultate erhalten. Nur durch eine continuirliche Entwicklung von salzsaurem Gase wird die im Gemische enthaltene arsenige Säure in Chlorarsen verwandelt und mit den Dämpfen der Salzsäure weggeführt, eben deshalb kann man nicht mit gepulverten und noch weniger mit Kochsalz in wässeriger Lösung das Arsen vollständig aus den Cadavertheilen wegbringen. Nicht die massenhafte, sondern nur eine längere Zeit fortgesetzte, wenn auch spärlichere Entwicklung des salzsauren Gases vermittelt die Bildung und Verflüchtigung des Chlorarsens, und zwar nicht blos aus den Sauerstoff-, sondern auch aus den Schwefelverbindungen des Arsens, weshalb auch diese Scheidungsmethode in allen Fällen Anwendung finden kann. Zum Belege für ihre Empfindlichkeit und allgemeine Anwendbarkeit mögen folgende Versuche hier angeführt werden:

Versuche. Der Destillationsrückstand von 1 Gran arseniger Säure und 10 Loth Cadavertheile gab nach 2 ½ stündiger Destillation nur mehr sehr schwache Spuren von Arsen im Marsh'schen Apparate.

5 Milligrammen arseniger Säure in Kalilauge gelöst und mit 50 Grammen Wasser und 100 Grammen Cadavertheilen innig gemengt, lieferten nach ¼ stündiger Destillation ein Destillat, in dem das Arsen mit Leichtigkeit durch alle Reactionen nachgewiesen werden konnte.

5 Gran künstlich bereitetes Schwefelarsen mit 8 Unzen Cadavertheilen gemengt, gaben nach 20 Minuten im Destillate die ersten Arsenreactionen zu erkennen, und nach 5 ½ stündiger Destillation war keine Spur Arsen mehr weder bei directer Prüfung durch den Marsh'schen Apparat, noch bei der Behandlung des Rückstandes mit etwas chlorsaurem Kali, um eine klare Lösung zu erhalten, und 24stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff zu entdecken.

Der Magen, die Nieren, die Leber, die Milz, das Herz, die

Lungen eines mit 3 Gran arseniger Säure getödteten Kaninchens, das eine Stunde nach geschehener Vergiftung starb, wurden, jedes Organ für sich geprüft, arsenhältig gefunden.

Ein mittelgrosser Hund erhielt in getheilten Dosen innerhalb 48 Stunden 29 Gran arsenige Säure; er erbrach das meiste Gift und starb nach 51 Stunden. In allen Organen, selbst in den Gesässmuskeln des Thieres und im Gehirne, wurde das Arsen aufgefunden.

Chocolade, Bohnen, (gekochte) Milch, je 6 Unzen, wurden mit je 3 Gran arseniger Säure vergiftet. Das Destillat war nach einer Viertelstunde arsenhältig.

Bei 15 zur forensischen Verhandlung gekommenen Vergiftungsfällen wurde das Arsen nach dieser Methode nachgewiesen. Unter den Untersuchungsobjecten befand sich ein nach 5 Jahren exhumirter Cadaver, der bereits in einen formlosen Klumpen von humusartigem Aussehen verwandelt, und an dem in seinem Kerne nur mehr die Leibersubstanz bei der microscopischen Untersuchung zu erkennen war.

Ungenauigkeit der quantitativen Bestimmung mit $MgOSO_2$.

Bei diesen meinen Versuchen hatte ich mich auch von der Ungenauigkeit der quantitativen Bestimmung des Arsens mittelst schwefelsaurer Bittererde in Lösungen, die grosse Mengen Salmiak enthalten, überzeugt. 5 Milligramme arseniger Säure mit 100 Grammen organischer Substanz wurden so lange der Destillation unterworfen, bis im Destillate keine Arsenreaction mehr auftrat und im Rückstande keines mehr aufgefunden wurde. Die etwa 5 Unzen betragende salzsaure Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Ammoniak, und dann mit schwefelsaurer Bittererde versetzt, die Menge des Niederschlages war so unbedeutend, dass er nicht mehr gewogen werden konnte. Nach 24stündigem Stehen hatten sich aus der Flüssigkeit Salmiak-Krystalle abgeschieden, aber auch nach Lösung dieser in wenig Wasser konnte kein grösserer Niederschlag erhalten werden. Ein Gegenversuch, bei dem 5 Milligramme arseniger Säure in 5 Unzen Salzsäure gegeben wurden, zeigte das gleiche Resultat. Damit, glaube ich, sind die Angaben von Lindtner zu erklären, dass es ihm nie gelang bei seinen Versuchen die sämmtliche zur organischen Substanz gesetzte Menge arseniger Säure wieder im Destillate nachzuweisen. Auch Fresenius hat die Löslichkeit des arsensauren Bittererde-Ammoniak in Salmiak nachgewiesen.

Die Verflüchtigung des Arsens ist unvollständig bei Anwendung von HCl u. SO_2.

Penny und Wallace's Angabe, dass aus einem Gemische von grossen Mengen Salzsäure und conc. Schwefelsäure die arsenige Säure sich leichter verflüchtigen lasse, als bei der

Destillation mit Schwefelsäure und Kochsalz, kann ich insofern nicht beistimmen, als es sich darum handelt eine vollständige Verflüchtigung des Arsens herbeizuführen; denn ich suchte arsenhältige Schwefelsäure auf diese Art vom Arsen zu reinigen, aber das Resultat fiel ungenügend aus. Beim Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure mit der in einer tubulirten Retorte befindlichen Salzsäure trat eine so starke Erhitzung ein, dass allerdings mit Arsen geschwängerte salzsaure Dämpfe ohne Anwendung weiterer Wärme in die Vorlage übergingen, aber die rückständige Schwefelsäure blieb arsenhältig; nur eine länger anhaltende und fortgesetzte Einwirkung des salzsauren Gases entführt alles Arsen den nicht flüchtigen Substanzen; eben deshalb müssen alle Versuche ungenügend ausfallen, bei welchen das Kochsalz nicht in fest zusammenhängenden, der Einwirkung der Schwefelsäure nur eine geringe Fläche bietenden Stücken in Anwendung kommt.

Man gönne mir hier eine kurze historische Notiz. Im April des Jahres 1851 habe ich in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften meine Isolirungsmethode des Arsens aus Cadavertheilen zuerst veröffentlicht und in der Wiener medicinischen Wochenschrift (Mai, Juni) ausführlicher mitgetheilt. Im December desselben Jahres hat auch Fyfe Phil. Magaz. II. 487, also 8 Monate später, dasselbe Verfahren beschrieben, aber bemerkt, dass es bei Gegenwart von Schwefelarsen nicht anwendbar sei. In deutschen Blättern kann man hierüber Berichte lesen, die den Verdacht anregen, als hätte ich an Herrn Fyfe einen literarischen Diebstahl geübt. Ich begnüge mich mit dieser Notiz, so wie ich auch auf den absprechenden und entstellenden Bericht im Archiv für Pharmacie nichts zu sagen habe. Die Wahrheit meiner Angaben ist seither von verschiedenen Forschern anerkannt worden, und selbst Herr Kerkhoff, der sich bei seinen Versuchen so viele Mühe gab schlechte Resultate zu erhalten, gibt ja zu, dass durch wiederholten Zusatz von Kochsalz (aber geschmolzenem!) und Schwefelsäure das Arsen in die Vorlage übergehe.

Verfahren von Fresenius und Babo.

Das von Fresenius und Babo angegebene Verfahren besteht darin, dass man die organische Substanz mit etwa seinem gleichen Volumen reiner Salzsäure übergiesst, auf dem Wasserbade erwärmt, und dann kleine Portionen chlorsauren Kali so lange nach und nach einträgt, bis eine klare Lösung erhalten wird; man filtrirt diese und leitet, nachdem durch Erwärmen alles Chlor entfernt ist, mehrere Stunden lang gewaschenes Schwefelwasserstoffwasser in die auf 60—70° erwärmte Flüssigkeit. Den nach längerem Stehen abgeschiedenen Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht und löst ihn dann in Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung dampft man im Wasserbade ein, oxydirt den Rückstand mit chlorsaurem Kali und Salzsäure

und prüft diese Lösung im Marsh'schen Apparate. Zur Würdigung der Zuverlässigkeit dieser Methode möge folgender Versuch erwähnt werden. Grob gepulverte arsenige Säure wurde mit fettreichen Cadavertheilen innig gemengt, und dann nach Vorschrift weiter behandelt. Neben einer hellgelben Lösung wurde eine ansehnliche Menge einer weissen schmierigen Masse erhalten, die selbst nach $2\frac{1}{2}$stündiger Behandlung mit chlorsaurem Kali nicht weiter mehr verändert wurde. Bei der hierauf vorgenommenen sehr genauen Besichtigung dieser Fettmasse fanden sich sehr viele Körnchen arseniger Säure eingebettet und ungelöst. Die Masse wurde mit neuer Salzsäure übergossen und nach 24stündigem Stehen durch $1\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt, auch dann waren noch nicht alle Körnchen der arsenigen Säure gelöst. Es ist allerdings richtig, dass man vor jeder anderen Operation die Körnchen der arsenigen Säure durch Schlämmen u. s. w. von der übrigen Substanz trennen und für sich untersuchen kann. Aber so viel lehrt doch dieser Versuch, dass eine genaue quantitative Bestimmung des Arsens bei dieser Methode kaum als zuverlässig erkannt werden kann. Immer wird die Fettmasse Arsen zurückhalten, welches sich auch durch vieles Waschen nicht wegbringen lässt.

Quantitativ wird das Arsen gewöhnlich als arsensaures Bittererde-Ammoniak bestimmt. Zu diesem Ende oxydirt man die in Lösung erhaltene arsenige Säure, oder das Schwefelarsen mit chlorsaurem Kali unter Zusatz von Salzsäure bei sehr gelinder Wärme, verdunstet das vorhandene Chlor, übersättiget die Lösung mit Ammoniak und fügt, wenn Salmiak in derselben enthalten ist, schwefelsaure Bittererdelösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, hinzu. Ist die arsenhältige Lösung von Salmiak frei, so muss die Bittererdelösung mit so viel Salmiak versetzt werden, dass in derselben Ammoniak keinen Niederschlag mehr erzeugt. Enthält die Lösung, in welcher die Arsensäure bestimmt werden soll, Oxyde, deren Lösungen durch Alkalien nicht gefällt werden, wenn sie eine entsprechende Menge Weinsäure enthalten, z. B. Thonerde, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Antimonoxyd u. dgl., so lässt sich die Bestimmung des Arsens selbst aus solchen Lösungen vornehmen, wenn man durch Zusatz von Weinsäure die Fällung der genannten Oxyde durch Ammoniak verhindert. Dieses Verfahren ist vorzüglich dann anzuwenden, wenn in einer Flüssigkeit Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden sind und bestimmt werden sollen. Man versetzt zu diesem Ende die vollständig oxydirte Lösung mit Weinsäure, viel Chlorammonium und

Quantitative Bestimmung des Arsens: *a.* durch Magnesiasalze.

überschüssigem Ammoniak; entstünde hierbei ein Niederschlag, so muss er durch Zusatz von Weinsäure und Chlorammonium wieder aufgelöst werden; in die klare Lösung gibt man schwefelsaure Bittererde oder Chlormagnesium. Die von dem gefällten arsensauren Bittererde-Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Antimon gefällt. Das arsensaure Bittererde-Ammoniak besteht aus $(2\,MgO, NH_4O)\,AsO_5 + 12$ aq. Würde dasselbe erhitzt, um das Wasser und Ammoniak zu entfernen und pyrophosphorsaure Bittererde zu erhalten, so erleidet man einen 12 Procent erreichenden Verlust, indem die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt würde. Trocknet man bei 100°, so entweichen 11 Aeq. Wasser, und um aus der getrockneten Substanz die Menge Arsensäure zu berechnen, muss die Formel $2\,MgO, NH_4O; AsO_5 +$ aq. der Berechnung zu Grunde gelegt werden. Trocknet man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure, so entweicht kein Krystallwasser, und es enthält also der Niederschlag die Bestandtheile $2\,MgO, NH_4O; AsO_5 + 12$ aq.

Unterscheidung von Antimon.

Qualitativ lässt sich sicher und leicht das Arsen und Antimon im Marsh'schen Apparate entdecken, wenn man das entweichende Gasgemenge, aus Arsen- und Antimonwasserstoff und reinem Wasserstoff bestehend, durch salpetersaure Silberlösung leitet; es bildet sich hierbei Antimonsilber, das mit überschüssigem Silber niederfällt, und arsenige und Arsensäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Das Antimonsilber liefert beim Behandeln mit Königswasser Chlorsilber, das ungelöst bleibt, und Antimonchlorid, das in der Säure gelöst ist, man fügt zu dieser Salzsäure und erwärmt, um alle vorhandene Salpetersäure zu zersetzen und nebst dem überschüssigen Chlor zu entfernen, gibt dann Weinsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff als orangerothen Niederschlag. Die arsenhältige Silberlösung gibt beim Neutralisiren mit Ammoniak einen gelben oder braunrothen Niederschlag von arsenigsaurem oder arsensaurem Silberoxyd. (Vergl. pag. 384 und Aq. destill. pag. 346.)

b. durch Goldlösung.

In einer Lösung, die nebst arseniger Säure keine anderen oxydirbaren Substanzen, welche auf Goldchlorid zersetzend wirken, aber auch kein freies Chlor oder freie Salpetersäure enthält, also in der farblosen salzsauren Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Cadavertheilen mit Kochsalz und Schwefelsäure erhalten wird, lässt sich die arsenige Säure sehr sicher durch Natrium-Goldchlorid bestimmen, indem man die Lösung der arsenigen Säure mit Wasser verdünnt, Na-

triumgoldchlorid zusetzt, und dann wohl bedeckt in einem ganz glatten Becherglase einige Tage stehen lässt; aus der Menge des ausgeschiedenen Goldes berechnet man die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen arsenigen Säure, welche durch die Goldlösung in Arsensäure verwandelt wurde. Hierbei scheiden 3 Aeq. arsenige Säure = 297·672 aus 2 Aequivalenten Goldchlorid das Gold = 196·982 aus. Die Menge des ausgeschiedenen Goldes verhält sich daher zur Menge der arsenigen Säure wie 196·982 : 297·672.

Wirkungen der arsenigen Säure auf organische Substanzen.

In welcher Weise die arsenige Säure auf den menschlichen Organismus so lethale Wirkungen hervorbringe, lässt sich bei unserer mangelhaften Kenntniss der chemischen Processe, wie sie in lebenden Organismen vorgehen, gar nicht erklären. Völlig unbegründet ist die Meinung, dass in der Entzündung der betroffenen Organe die vorzüglichste Wirkung dieses Giftes bestehe. In der Regel finden sich ganz unerhebliche Entzündungserscheinungen in dem Magen der an Arsenvergiftung Verstorbenen, und in vielen Fällen tritt der Tod früher ein, bevor sich noch eine Entzündung ausbilden könnte. Kaninchen, welche 3 Gran in Kali gelöster arseniger Säure eingetröpfelt erhielten, starben in weniger als einer Minute gewissermassen unter den Händen. Dass mit Arsen vergiftete Eingeweide selbst bei Gegenwart von viel Wasser längere Zeit der Fäulniss widerstehen und Wochenlange in einem Zimmer stehen können, ohne einen erheblichen Fäulnissgeruch zu entwickeln, habe ich an mehreren Fällen zu erfahren Gelegenheit gehabt. Ein verlässliches Anzeichen aber kann aus diesem Verhalten nicht entnommen werden, denn auch Eingeweide, welche durchaus kein Metallgift bei der Untersuchung entdecken liessen, und in einem Glase, das mit Schweinsblase verbunden war, einige Monate aufbewahrt standen, zeigten keinen vorgeschrittenen Grad von Fäulniss, ja der Darminhalt war sogar noch von saurer Reaction.

---

100. Asa foetida.

Stinkasand.

Gummi resina Asae foetidae.

Der durch die Sonnenwärme eingetrocknete Milchsaft, welcher aus dem angeschnittenen Wurzelkörper von Ferula asa foetida Linn., einer im südlichen Persien wachsenden Umbellifere, gewonnen wird.

Es stellt aus verschieden grossen halbdurchscheinenden gelbweissen, weissen, rosenrothbraunen und violetten Körnern zusammengebackene Klumpen dar, die stark knoblauchartig riechen und eigenthümlich schwach bitter und etwas scharf schmecken.

In der Kälte lässt sich der Stinkasand zu einem gelblichen Pulver zerreiben, in der Wärme ist er zähe, etwas klebend, mit den Fingern geknetet wird er weich. Mit Brunnenwasser gibt er eine milchige Flüssigkeit, im Weingeist soll er sich über die Hälfte lösen.

Das im Winter bereitete und von eingemengten Unreinigkeiten durch ein eigens hierzu bestimmtes Haarsieb gereinigte Pulver soll in Papierdüten an einem trockenen nicht zu warmen Orte aufbewahrt werden.

Vorkommen der Pflanze.

Als die Mutterpflanze des Stinkasands wird von Falconer die Narthex asa foetida bezeichnet, welche an trockenen Orten zwischen Felsen im Thale Astore am Indus über Cashmeer wächst, und von Falconer am häufigsten in den Provinzen Khorassan und Laar in Persien, dann bis zu einem gewissen Grade in den Ebenen von Toorkestan auf den Oxus, anderseits durch Belutschistan, Candahar bis zur östlichen Seite des Indus, wo sie endlich bei Astore verschwindet, angetroffen wurde. Die Pflanze wird 6—8 Fuss hoch und hat eine wenig getheilte 1 Fuss lange, oben etwa 3 Zoll dicke Wurzel, welche mit einem farblosen, undurchsichtigen, sehr übel riechenden, knoblauchartigen Milchsafte erfüllt ist.

Bestandtheile des Asands.

Der eingetrocknete als Stinkasand in den Handel gebrachte Milchsaft besteht seinen Hauptbestandtheilen nach aus einem gummiartigen Körper, einem Harze, einem flüchtigen Oele und aus Salzen. Nach seiner grösseren oder geringeren Reinheit unterscheidet man drei Sorten: den Stinkasand in Thränen, in Massen und den steinigen Stinkasand. Die erste Sorte enthält nur 5 Procent erdiger und alkalinischer Substanzen, die mittleren Sorten geben 12, und die gemeinen Sorten bis 35 Procent Asche und auch darüber. Die wichtigsten Bestandtheile des Asands sind das Harz und das ätherische Oel; sehr starker Weingeist löst sie auf und gestattet ihre Trennung von den gummigen Bestandtheilen, die Trennung beider von einander geschieht durch die Destillation der weingeistigen Lösung, wobei das ätherische Oel übergeht. Aus dem Destillationsrückstande lässt sich das Harz durch Wasser als gelblich weisser, fast geruch-

loser Niederschlag abscheiden. Es wird an der Luft bald rosenroth. Conc. Schwefelsäure löst das Harz mit grüner Farbe und Wasser scheidet daraus dasselbe wieder in rothen Flocken aus. In einer Retorte erhitzt, verliert es zuerst das anhängende Wasser und etwas ätherisches Oel, dabei schäumt es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff stark auf; ist alles Wasser verflüchtiget, so siedet es ruhig, färbt sich braun und entlässt ölige Körper, die nacheinander grün, blau, violett, roth gefärbt sind und mehr oder minder aromatisch riechen. Kalilauge wird von diesen Oelen gefärbt und getrübt, aus der violetten Fraction nimmt sie einen Körper auf, der sich an der Luft intensiv roth färbt. Wird die Kalilauge, welche zum Waschen der Oele gedient hat, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, so geht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine milchige Flüssigkeit über, die ätherisches Oel enthält, das schwerer als Wasser ist, und von einem Gehalte an Essig- und Ameisensäure sauer reagirt. Eigenschaften des Harzes.

Das Asa-foetida-Oel ist schwefelhältig und darf, da es schon in der Kälte Schwefelwasserstoff entwickelt, nur aus Glasgefässen durch Destillation des Asands mit Wasser dargestellt werden; es ist ein wechselndes Gemenge von mindestens zwei schwefelhältigen Oelen, denen nach Hlasiwetz dasselbe Radical zu Grunde liegt, und die sich von einander nur durch einen verschiedenen Schwefelgehalt unterscheiden. Auf die Zusammensetzung des Asa-foetida-Oels hat sowohl die Bereitungsweise als die Aufbewahrung einen Einfluss. Das aus Glasgefässen destillirte Oel ist dünnflüssig, hellgelb, von penetrantem Geruch, anfangs mildem, hinterher kratzendem Geschmack, erstarrt bei niederer Temperatur nicht, röthet auch die Haut nicht, hat keinen constanten Siedepunkt (135—140°), nimmt beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf und fängt an sauer zu reagiren. Durch Silberoxyd und Bleioxydhydrat wird demselben nur ein Theil des Schwefels entzogen. Nach der Behandlung von Bleioxydhydrat erhält man ein rosmarinartig riechendes schwefelhältiges Oel. Unter dem Einfluss oxydirender Substanzen erhält man Kleesäure, Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure und Valeriansäure. Die letztgenannten zwei Säuren finden sich auch im wässerigen Antheile des Destillates vom Asand. des Oeles

Die Menge der durch starken Weingeist dem Asand ausziehbaren Stoffe beträgt zwischen 50—65 Procent. Pelletier fand 65 Harz, 3·6 ätherisches Oel und 31 gummige Bestandtheile. Brandes fand 47 in Alcohol und Aether lösliches Harz, 46 in Aether Relative Mengen der Bestandtheile.

unlösliches Harz, 4·6 flüchtiges Oel, 26 gummige Stoffe mit Spuren von äpfels., essigs., schwefels. und phosphorsauren Salzen, 3·5 kohlens. Kalk, 6·2 schwefels. Kali, 0·4 äpfels. Kalk mit Harz, 0·4 Eisenoxyd und Thonerde, 4·6 Sand und Unreinigkeiten, 6 Wasser, Spuren von Phosphor. Hlasiwetz fand in den besten Sorten 3·13 Proc. ätherisches Oel.

Güte des Asands.

Die Güte der Asa foetida erkennt man vorzüglich an ihrem Geruch, an der grossen Zahl von mandelförmigen, weissen Stücken, die in einer bräunlichen oder röthlichen Masse eingebettet sind, an der leichten Entzündbarkeit, so wie an der Eigenschaft mit russender Flamme unter Entwicklung eines eigenthümlich riechenden Dampfes zu verbrennen, und dabei eine leicht verbrennliche Kohle zurückzulassen, an den eigenthümlichen Lösungsverhältnissen in Wasser und Weingeist. Schwacher Weingeist und Essig lösen den guten Asand fast vollständig, kalihältiger Weingeist und Salpeteräther geben damit eine gesättigte Tinctur. Mit Wasser verrieben erhält man eine schmutzige Milch, aus der sich nach einiger Zeit die harzigen Theile wieder abscheiden. Die schlechteren Sorten sind schwerer, mit vielen

Verunreinigung.

Unreinigkeiten, Gyps, Sand u. dgl. untermischt, feucht, schmierig, dunkelbraun. Mit wohlfeileren Harzen und Gummiarten verfälschter Asand entwickelt beim Verbrennen nicht so sehr den eigenthümlichen Geruch, und bei Fälschung mit Gummi erfolgt nur eine Verkohlung ohne Flammenbildung. Mit Harzen und Knoblauchsaft nachgekünstelter Asand ist härter, spröder, in Weingeist fast ganz, in Wasser gar nicht löslich, am Bruche stark glänzend, entwickelt beim Verbrennen Pechgeruch.

Die von der Pharmacopöe gegebene Beschreibung passt nur für die besseren Sorten. Die Reinigung geschieht im Winter, weil nur bei strenger Kälte der Asand sich pulvern lässt. Das Pulver wird in Schreibpapier gewickelt und in Blechbüchsen verwahrt.

---

† 101. Atropinum.

Atropin.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Stellt weisse, sehr zarte, meist in Knäuelchen verwickelte, dem schwefelsauren Chinin nicht unähnliche Krystalle von höchst

bitterem scharfen Geschmacke dar. Schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich zum Theile bei 140°, löslich in 300 Theilen heissem Wasser, in 25 Theilen Aether, sehr leicht in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch.

Es soll von allen Beimengungen frei sein.

Darstellung

Die Darstellung des Atropins ist wie die der Pflanzenbasen im allgemeinen nur dann von Vortheil, wenn grössere Mengen von Substanz in Arbeit genommen werden. Bei Bereitung des Atropins hat man wie bei allen Alkaloiden aus der Familie der Solaneen noch die Schwierigkeiten zu bekämpfen, dass sich diese Basen in ihren Lösungen schon bei einer Temperatur zu zersetzen beginnen, die unter dem Siedepunkt des Wassers liegt, dass in alkalischen Flüssigkeiten diese Zersetzungen noch rascher erfolgen, und dass die Entfärbung durch Blutlaugenkohle mit erheblicher Einbusse an Ausbeute verknüpft ist.

Cautelen dabei

Vorkommen

Das Atropin ist in den Samen (Buchner), in den Blättern und in der Wurzel von At. Belladonna enthalten. Nach Geiger sollen die Blätter mehr Atropin als die Wurzel enthalten, offenbar bedingen aber die Jahreszeit und die verschiedenen Epochen der Vegetation wesentliche Unterschiede; die Wurzel wirkt nach Schroff's vergleichenden Versuchen am besten, wenn die Pflanze blüht und Früchte trägt, die im Herbst und noch mehr die im Frühjahr gesammelte Wurzel ist viel weniger heilkräftig. Die Ausbeute an Atropin wird daher vorzüglich davon abhängen, zu welcher Jahreszeit die der Verarbeitung unterworfenen Wurzeln oder Blätter gesammelt wurden.

Verfahren nach Mein,

Die Darstellung geschieht nach Mein in der Weise, dass man 24 Theile fein gepulverte Belladonnawurzel mit 60 Theilen höchst rectificirten Weingeist mehrere Tage digerirt, den Auszug abpresst und den Rückstand nochmals mit Weingeist auszieht. Die filtrirte weingeistige Flüssigkeit mischt man mit 1 Theil Kalkhydrat und lässt sie damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden in Berührung, es scheiden sich dadurch die färbenden extractiven Theile und die in der Belladonnawurzel enthaltenen organischen Säuren ab. Man trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit, setzt diesem, um den gelösten Kalk zu fällen, Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, trennt den Gyps durch Filtriren, destillirt hierauf die Hälfte der Flüssigkeit ab, verdünnt mit 6 Theilen Wasser und verdunstet dann bei ge-

linder Wärme den noch vorhandenen Weingeist. Die trübe rückbleibende Lösung wird filtrirt, dann weiter bis auf 2 Theile eingemengt, nach dem Erkalten mit etwas kohlensaurem Kali versetzt, so dass sie anfängt sich zu trüben, das nach einiger Ruhe abgeschiedene Harz wird durch Filtriren getrennt und die klare Flüssigkeit, welche schwefelsaures Atropin enthält, mit kohlensaurem Kali im geringen Ueberschusse versetzt. Der gallertartige Niederschlag von Atropin nimmt nach ungefähr 12—24 Stunden eine krystallinische Textur an, man sammelt ihn auf einem Filter, und presst ihn zwischen Filtrirpapier gut aus. Nach dem Trocknen wird das unreine Atropin zerrieben mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt und wieder ausgepresst. Man darf den feuchten Niederschlag nicht waschen, weil sich das unreine Atropin im Wasser zu leicht löst. Der Rückstand wird in 5 Theilen heissem Weingeist gelöst, mit dem 6fachen Volum Wasser gemischt und durch Verdunsten bei gelinder Wärme zum Krystallisiren gebracht.

nach Geiger und Hesse, Geiger und Hesse benützten das wässerige Belladonnaextract (aus den Blättern), indem sie dasselbe mit Wasser lösten, die Lösung mit Natron (Kalk ist besser) bis zur alkalischen Reaction versetzten, und dann mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volum Aether wiederholt auszogen, der ätherische Auszug wird verdunstet, in schwefelsäurehältigem Wasser gelöst, filtrirt und aus der Lösung durch kohlensaures Kali das Atropin gefällt, das wie oben weiter gereinigt wird.

nach Rabourdin. Rabourdin benützt die Löslichkeit des Atropins in Chloroform zur Gewinnung dieser Base, er bringt den frisch ausgepressten Saft der blühenden Belladonnablätter auf 80—90°, damit das Albumin coagulire und schüttelt das erkaltete Filtrat mit 4 Gran Kali und 30 Gran Chloroform auf je 1 Liter Filtrat, nach einer halben Stunde entfernt er die über dem grünlich gefärbten Chloroform stehende Flüssigkeit, wäscht ersteres mit Wasser, destillirt dann das Chloroform aus dem Wasserbade ab und nimmt den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure auf, die Lösung wird mit kohlensaurem Kali gefällt, das erhaltene Atropin aus Weingeist umkrystallisirt. Aus 30 Grammen Belladonnaextract, das Rabourdin in 100 Grammen Wasser löste, mit 2 Grammen Aetzkali und 15 Grammen Chloroform versetzte, erhielt er 0·160 Grm. Atropin. Mein bekam nach seiner Methode aus 1 Pfund = 12 Unzen Belladonnawurzel 12 Gran Atropin; Brandes aus 5 Pfund 34 Gran reines und einige Gran unreines; seine Belladonnawurzel war bereits 12 Jahre alt.

Das Atropin ist im reinen Zustand geruchlos, unrein entwickelt es einen höchst widerlichen Geruch, bildet weisse, büschelförmig vereinigte, seidenglänzende Prismen oder sehr zarte locker zusammengehäufte Nadeln, reagirt stark und bleibend alkalisch, schmilzt ungefähr beim Siedepunkte des Wassers, ist bei 140° theils flüchtig, zum grösseren Theile aber wird es zerlegt, und entwickelt dabei ammoniakhaltende, zum Theile noch narkotisch wirkende, giftige, flüssige Destillationsproducte. Kali und Natron zerlegen es in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Wärme rasch; es entwickelt sich unter Ausscheidung einer braunen harzigen Substanz Ammoniak. Säuren wirken auf das Atropin wenig oder gar nicht zerlegend, ebenso auch Chlor, dagegen wird die wässerige Lösung des Atropins beim Stehen an der Luft bald verändert, so dass es nicht möglich ist, aus derselben das Atropin jedesmal krystallisirt abzuscheiden; ja lässt man eine wässerige Lösung des Atropins, aus der sich Krystalle abgeschieden haben, einige Zeit stehen, so verschwinden diese wieder und man erhält beim Verdampfen eine gelbe amorphe Masse von widerlichem Geruch, die sich in jedem Verhältnisse in Wasser löst. Terpentinöl, Mandelöl, Ammoniakflüssigkeit lösen das Atropin gleichfalls auf. Die weingeistige und ätherische Lösung entwickelt beim Verdampfen an der Luft, besonders beim Trockenwerden, ebenfalls den widerlichen Geruch des unreinen Atropins. Mit den Basen bildet das Atropin Salze, welche im allgemeinen schwer krystallisiren, weder das salzsaure noch das schwefelsaure Atropin konnten von Planta und von Merk in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Das salpetersaure Atropin bildet mit Gold und mit Platinchlorid gelbe, leicht zu harzigen Massen zusammenbackende Niederschläge; Kali, Natron, Ammoniak und kohlensaures Natron erzeugen nur in sehr concentrirten Lösungen des salpetersauren Atropins pulverförmige Niederschläge, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslich sind. Kohlensaures Ammoniak, doppelt kohlensaures und phosphorsaures Natron bewirken keine Fällungen, Quecksilberchlorid gibt nur in sehr concentrirten Lösungen einen Niederschlag, Kaliumquecksilberjodid dagegen eine dichte, weisslichte, käsige Fällung, Jodtinctur fällt das Atropin kermesbraun und Bouchardat empfiehlt zur Darstellung des Atropins dieses durch eine wässerige Auflösung von Jod in Jodkalium auszufällen, den Niederschlag durch Zink und Wasser zu zerlegen und, nach Ausscheidung des Zinkoxydes durch kohlensaures Kali, die

Eigenschaften.

Base durch Alcohol auszuziehen. Gallustinctur gibt nach Zusatz von Salzsäure einen flockigen Niederschlag, Pikrinsalpetersäure einen gelben; Jodkalium und Schwefelcyankalium fällen das Atropin nicht. Die Formel des Atropins ist $C_{34}H_{23}NO_6$.

Wirkungen. Das Atropin wirkt höchst giftig, tödtet aber langsamer als Coniin, es bewirkt Erweiterung der Pupille und übertrifft hierin das Hyoscyamin, $^1/_{1000}$ Gran ist dazu hinreichend, grössere Mengen halten die Pupille 2—10 Tage lang erweitert.

Kriterien der Reinheit. Die Reinheit dieses Präparates erkennt man an dem charakteristischen Verhalten in der Wärme, besonders bei 100°, an seiner vollständigen Löslichkeit in seinem gleichen Gewichte heissen Weingeist, an der Löslichkeit in Aether, an der stark alkalischen Reaction in wässeriger Lösung, an dem eigenthümlichen und ammoniakalischen Geruch bei stärkerem Erhitzen und an der Eigenschaft, ohne einen fixen Rückstand zu lassen, mit heller Flamme zu verbrennen.

Gegenmittel bei Atropinvergiftungen kennt man nicht. Von Bleichkalklösungen, die mit Salzsäure schwach angesäuert sind, wäre vielleicht am ehesten eine Zersetzung des im Magen noch vorhandenen Giftes zu erwarten.

---

† 102. Aurum natronato chloratum.

Natriumgoldchlorid.

Aurum natronato muriaticum. Murias Auri et Sodae.

℞

Reines Gold . . . . . *eine Drachme.*

Löse es in

Königswasser . . . . . *so viel nöthig ist.*

Die Lösung verdampfe im Wasserbade zur Trockene, dann füge hinzu

Chlornatrium . . . . . *achtzehn Gran.*

Die Mischung löse in *der genügenden Menge*

destillirtem Wasser.

Dampfe wieder zur Trockene ab, zerreibe den Rückstand und bewahre ihn in einem sehr gut verschlossenen Glasgefässe an einem dunkeln Orte auf.

Es sei ein goldgelbes, an der Luft kaum veränderliches Pulver,

von scharfem metallischen Geschmack, das in der Glühhitze nebst Gold noch Kochsalz zurücklässt.

Es enthält in 10 Gran ungefähr 5 Gran reines Gold oder 8 Gran Goldchlorid.

Verfahren

Das Gold, besonders fein vertheiltes, löst sich leicht und schnell selbst in schwachem Königswasser und bei gewöhnlicher Temperatur, es kann daher das Königswasser aus den gewöhnlichen officinellen Säuren bereitet werden, man hat nicht nöthig hierfür stärker concentrirte Säuren anzuwenden, auch reicht das Verhältniss von 3 Theilen Salzsäure auf 1 Theil Salpetersäure vollkommen aus. Auf eine Drachme Gold braucht man eine Mischung von 3 Drachmen Salzsäure und 1 Drachme Salpetersäure. Die Auflösung geschieht

Auflösung.

am zweckmässigsten in einem Glaskölbchen, in dessen Hals man einen Trichter steckt, um die mit den entwickelten Gasen fortgerissenen Flüssigkeitstropfen wieder zurückzuführen. Schalen eignen sich weniger zur Lösung, weil durch Verspritzen ein Verlust nicht zu vermeiden ist, auch Staub u. dgl. Unreinigkeiten nicht so leicht abgehalten werden können; ein Anwärmen ist nur gegen Ende, um die letzten Goldreste zur Lösung zu bringen, nöthig; sollte selbst nach einigem Erwärmen keine Gasentwicklung vom Goldpulver aus mehr stattfinden, so gibt man etwas Salzsäure zu. Bei reiner Arbeit hat man gar nicht nöthig zu filtriren, da man eine ganz klare Lösung erhält, diese dampft man in einer Schale, und zwar wie die Pharmacopöe vorschreibt, im Wasserbade zur Trockene ab, damit die Goldlösung bei dem Austrocknen durch zu starke Erwärmung nicht Chlor abgeben und das Goldchlorid hierdurch zu Chlorür verwandelt werde. Das Eindampfen zur Trockene hat nur den Zweck, vor Zusatz der Kochsalzlösung die vorhandene Salpetersäure durch die Einwirkung der freien Salzsäure vollständig zu entfernen. Das Erwärmen und Austrocknen darf aber selbst im Wasserbade nicht zu weit getrieben werden, denn kommt das Goldchlorid zum Schmelzen, so verliert es zwar leicht den grössten Theil der überschüssigen Säure und wird dunkelbraunroth, enthält aber demungeachtet noch überschüssige Säure; sucht man diese zu verflüchtigen, so entweicht gleichzeitig Chlor unter Bildung von Goldchlorür; man begnüge sich daher damit, die Masse fast zur Trockene zu bringen, die freie Säure lässt sich beim nachfolgenden Eindampfen des Doppelsalzes leichter entfernen. Die fast

Cautelen beim Eindampfen.

trockene Masse kann man geradezu mit der Auflösung des Kochsalzes in etwa einer halben Unze Wasser übergiessen, das Goldchlorid löst sich darin sehr leicht, und man hat nur mit einem Glasstabe etwas umzurühren, um die Mengung vollständig zu machen, die überdies beim nachfolgenden Verdunsten, das, um eine Zersetzung des Goldchlorides zu verhüten, abermals im Wasserbade geschehen muss, ohnehin vollständig erreicht wird. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe wird gerade so viel Kochsalz zum Goldchlorid gesetzt, als zur Bildung des Doppelchlorids, das aus 1 Aeq. Goldchlorid und 1 Aeq. Kochsalz besteht, erfordert wird. Hierdurch weicht die neue Vorschrift von der früheren sehr bedeutend ab, denn nach der Pharmacopöe von 1836 sollten zu 1 Theil Goldchlorid 10 Theile Kochsalz gesetzt werden, was nach der neuen Vorschrift einen Ueberschuss von 15½ Drachmen beträgt; es sind sonach in einer Drachme des alten Präparates etwa 3½ Gran Gold, im neuen dagegen 30 Gran enthalten, dieses ist daher 8½mal so goldreich als das ältere.

Relative Mengen von Kochsalz nach der früheren und gegenwärtigen Vorschrift,

Die preussische, hannoveranische, sächsische, schleswig-holsteinische und dänische Pharmacopöe setzen zu 6 Theilen Gold 10 Theile Kochsalz. Die hessische Pharmacopöe lässt auf 10 Theile Gold 9 Theile Kochsalz, die schwedische auf 1 Theil Gold 3 Theile Kochsalz, die hamburgische auf 6 Theile Gold 9 Theile Kochsalz zusetzen, die russische Pharmacopöe folgt treu der Vorschrift Figuier's, die französische hält sich an das stöchiometrische Verhältniss und die badische nimmt auf 1 Unze Gold 2 Drachmen Kochsalz, somit sogar weniger als das atomistische Verhältniss fordert.

nach den Pharmacopöen

Es ist sehr zweckmässig, behufs des arzeneilichen Gebrauches das Natriumgoldchlorid statt dem Goldchlorid aufzunehmen, denn letzteres lässt sich im neutralen Zustande schwer aufbewahren, da seine wässerige Lösung schon beim Stehen im zerstreuten Sonnenlichte Gold ausscheidet. Warum aber dieses Präparat mit so viel Kochsalz vermengt wird, lässt sich nicht einsehen.

Man rechtfertiget den Zusatz an überschüssigem Kochsalz damit, dass dadurch die Zersetzbarkeit des Goldchlorids während des Abdampfens und die Zerfliesslichkeit beim Aufbewahren vermindert werde, auch gefällt man sich in dem Gedanken, das Kochsalz als das Verdünnungsmittel des theuren und wirksamen Goldpräparates anzusehen, das in der Dispensation dieselben Dienste verrichtet, wie der Zucker bei Morphin und Calomel! Wäre dieses richtig, so hat die alte österreichische Pharmacopöe der gestellten Aufgabe am besten entsprochen,

man gibt dieses Präparat in Bruchtheilen eines Granes ($^1/_8$—$^1/_2$), es kommen sonach bei solchen Dosen kaum Hundertel eines Granes an wirksamen Bestandtheilen in den Organismus. Indess lässt sich die Zersetzung des Goldchlorids während der Bereitung dieses Präparates nicht durch Kochsalz, sondern nur durch eine geregelte Temperatur verhüten; die Zerfliesslichkeit während des Aufbewahrens ist bei dem reinen Doppelsalz geringer, als bei dem, das überschüssiges Kochsalz enthält, die Krystalle des Natriumgoldchlorids sind luftbeständig, wogegen bekanntlich Kochsalz an der Luft feucht wird. Die wünschenswerthe Verdünnung endlich bei der Dispensation, lässt sich durch destillirtes Wasser bequemer, als durch Kochsalz und gewiss gleichförmiger erreichen.

Eigenschaften.

Das krystallisirte Natriumgoldchlorid enthält 4 Aeq. Krystallwasser, welches nur schwierig entweicht, denn selbst bei 2stündigem behutsamen Schmelzen entweicht nur 1·12 Proc. Wasser (von den 9 Proc., die in 100 Theilen Salz enthalten sind) und erst bei starkem und anhaltendem Erhitzen entweicht alles, jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung des Goldchlorids, das aber gleichfalls erst nach längerer Einwirkung der Rothglühhitze völlig zersetzt wird. Mit den meisten organischen Stoffen darf dieses Präparat, ohne zersetzt zu werden, nicht in Berührung kommen, es muss daher vor organischem Staub u. dgl. sorgfältig geschützt und in einem mit einem Glaspfropf verschliessbaren Gefässe bewahrt werden. Leinwand, Seide, Wolle, Epidermis färben sich beim Befeuchten mit der Goldlösung im Lichte purpurn, die entstandenen Verbindungen lösen sich in Cyankalium auf. Die meisten organischen Säuren, besonders schnell Gerbsäure, ferner Zucker, Manna, Farbstoffe, Pectinkörper, ätherische Oele scheiden im Sonnenlichte oder sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, oder beim Kochen Gold aus. Zusatz von Alkali und Wärme beschleuniget die Zersetzung. Aber nicht blos organische, sondern auch anorganische, noch höher oxydirbare Stoffe bewirken eine Zersetzung des Goldchlorids z. B. arsenige Säure, Kupferchlorür, Zinn- und Antimonchlorür, Eisenoxydulsalze, fast alle Metalle im regulinischen Zustande. Jodkalium fällt Goldjodür unter Abscheidung von Jod.

Verhalten zu organischen Substanzen.

Bei der Prüfung dieses Präparates auf seine Reinheit hat man vorzüglich zu sehen, ob es wirklich den vollen Goldgehalt besitze und frei von anderen Metallen sei. Schnell und sicher lässt sich die Menge Gold im Präparate bestimmen, wenn eine abgewogene Menge desselben in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und dann

Prüfung auf die Reinheit.

mit einer filtrirten Eisenvitriollösung im Ueberschusse versetzt wird, durch Erwärmen fördert man die Reduction, sie ist in wenig Minuten zu Ende. Man sammelt das ausgeschiedene, durchs Erwärmen zu Klümpchen vereinigte Gold auf einem Filter, wäscht es gut aus und trocknet es an einem warmen Orte. 10 Gran des Präparates sollen nahezu 5 Gran metallisches Gold enthalten. Ein Kupfergehalt des Präparates lässt sich am zuverlässigsten erkennen, wenn aus einer Probe das Gold aus seiner Lösung durch Eisenvitriol gefällt, und dann überschüssiges Ammoniak zugesetzt wird; die Flüssigkeit nimmt eine blaue Farbe an.

---

103. Aurum praecipitatum purum.

Reiner Gold-Niederschlag.

℞

Gold . . . . . *nach Belieben.*

Löse es in

Königswasser . . . . . *der nöthigen Menge.*

Die Lösung dampfe fast zur Trockene bei gelinder Wärme ab. Dann löse es in

destillirtem Wasser . . . . *der hinreichenden Menge.*

Filtrire und fälle mit

einer kalten und frisch bereiteten Eisenvitriollösung.

Den Niederschlag digerire zuerst mit

verdünnter Salzsäure,

dann wasche ihn mit

destillirtem Wasser.

Ist er gut gewaschen, so trockene ihn.

Er soll frei von anderen Metallen sein.

Die übrigen Pharmacopöen, mit Ausnahme der russischen, gestatten die Verwendung des geprägten Goldes zu arzeneilichen Zwecken, welches Silber oder auch Kupfer enthalten kann; auch die österreichische Pharmacopöe vom J. 1836 gibt keine Weisung zur Darstellung von chemisch reinem Golde. In Oesterreich ist die Verarbeitung von Gold- und Silbermünzen gesetzlich verboten, das Bijouteriegold dagegen kupferhältig, somit für Arzeneipräparate die Darstellung von reinem Golde nicht zu umgehen. Es scheint aber überhaupt gerechtfertiget, dass für rein chemische Präparate, wenn überhaupt, so jedenfalls solche Vorschriften in den Pharmacopöen gegeben werden, an

welche sich zugleich die Garantie ihrer Reinheit knüpft, so dass ein Präparat, bei dem sich Verunreinigungen vorfinden, die nach der gegebenen Vorschrift gar nicht vorkommen können, als nicht vorschriftsmässig bereitet erklärt werden kann.

Verfahren.

Die Darstellung des reinen Goldes ist eine sehr einfache Operation. Man löst gewöhnliches, also kupfer- oder silberhältiges Gold in Königswasser, das überschüssige Salzsäure enthält, entfernt aus der Lösung das freie Chlor und die Salpetersäure durch Verdunsten bei gelinder Wärme, und filtrirt dann die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit vom etwa ausgeschiedenem Chlorsilber ab. Die klare Goldlösung tröpfelt man in eine klare, stark mit Schwefelsäure oder Salzsäure sauer gemachte Lösung von Eisenvitriol, und überlässt die Mischung einige Zeit der Ruhe, damit sich das bei diesem Verfahren erhaltene zarte braune Pulver absetzen könne; hierauf decanthirt man die überstehende saure Flüssigkeit ab und digerirt den Niederschlag mit Salzsäure, um alles Eisen, so wie die übrigen das Gold verunreinigenden Metalle vollständig zu entfernen, zuletzt wäscht man das Goldpulver so lange mit destillirtem Wasser, bis eine Probe der Waschflüssigkeit mit Schwefelammonium versetzt, keine grüne Färbung mehr annimmt. Das so erhaltene Pulver ist reines Gold, man kann es mit etwas Salpeter und Borax zu einem Regulus schmelzen, was jedoch für die pharmaceutischen Zwecke unnütz ist. Andere Reductionsverfahren sind die mit Kleesäure oder mit Antimonchlorür, das von Levol empfohlen wurde, und wornach die letzten Spuren von Chlorsilber, die bei der Fällung mit Eisenvitriol nicht weggebracht werden können, entfernt würden.

Eigenschaften.

Das Gold hat in zusammenhängenden Massen eine eigenthümlich hellgelbe Farbe, in fein vertheiltem Zustande ist es mehr oder wenig braun, in den feinsten Blättchen lässt es das Licht mit blauer oder grüner Farbe durch; silberhältiges Gold ist blässer, kupferhältiges mehr tombackfarbig. Das spec. Gew. des Goldes ist 19·3; dessen Schmelzpunkt liegt bei 1100°. Das geschmolzene Gold zieht sich beim Erstarren stärker zusammen, als irgend ein anderes Metall. Zu Sauerstoff hat es die schwächste Verwandtschaft, von Chlor dagegen wird es sehr rasch angegriffen und mit Quecksilber verquickt es sich sehr rasch; die Sauerstoffverbindungen des Goldes lassen sich nur indirecte aus den Chlorverbindungen und schwer rein erhalten, sie zersetzen sich sehr leicht und sind mit Sauerstoffsäuren nicht verbindbar, dagegen löst sich das Goldoxyd in Kali auf. Zur Fällung

des Goldoxydes, das zuweilen arzeneiliche Anwendung findet, eignet sich am besten gebrannte Magnesia und Zinkoxyd, es darf aber kein Ueberschuss des Fällungsmittels angewandt werden; den Niederschlag wäscht man erst mit Wasser, dann mit concentrirter Salpetersäure, um den Rest der Bittererde wegzuschaffen, endlich wieder mit Wasser, und trocknet an einem dunklen Orte.

Bestimmung des Goldes. Die quantitative Bestimmung des Goldes geschieht immer im metallischen Zustand, in den es durch Eisenvitriollösung oder Kleesäure leicht versetzt werden kann. Auch qualitativ lässt sich das Gold auf diese Weise leicht nachweisen. Schwefelwasserstoff fällt das Gold aus seinen Lösungen als braunschwarzes Schwefelgold, das in Schwefelammonium löslich ist und beim Glühen metallisches Gold zurücklässt. Die purpurnen Flecken, welche das Gold auf Papier, thierischen Stoffen u. dgl. selbst in den verdünntesten Lösungen erzeugt, verrathen dessen Gegenwart gleichfalls.

Prüfung. Die Prüfung des Goldes auf seine Reinheit lässt sich am kürzesten mit reiner Salpetersäure vornehmen, diese darf selbst nach der Digestion in der Wärme nichts lösen, somit beim Verdunsten keinen Rückstand lassen. Allfällig beigemengtes Chlorsilber lässt sich durch Digestion des Goldpulvers in Ammoniak ausziehen und aus dieser Lösung durch Salpetersäure fällen.

---

104. Axungia porcina.

Schweinfett.

Das fast salbenartig weiche, gleichartige, schneeweisse, geruchlose, milde schmeckende Fett aus dem Netze von Sus scrofa Linn. ist durch Ausschmelzen bei gelinder Wärme von den zellhäutigen Theilen zu trennen und mit Wasser zu waschen.

Das Schweinfett ist als Constituens aller Salben und sehr vieler Pflaster ein wichtiger pharmaceutischer Artikel, bei dem vorzüglich aus dem Grunde auf eine tadellose Beschaffenheit gesehen werden muss, weil verdorbenes ranziges Schweinfett zersetzend auf viele Stoffe wirkt, welche Salben oder Pflastern beigemengt werden. Das Schweinfett zeigt eine verschiedene Consistenz, je nach den Körpertheilen, aus welchen es gewonnen wird. Das unter der allgemeinen Decke, besonders am Rücken abgelagerte Fett (Speck) ist leichter schmelz-

bar, als der in der Bauchhöhle von der Lende bis zur Brustgegend hinauf abgelagerte Filz. Dieser gibt beim Ausschmelzen das zu pharmaceutischen Zwecken geeignetste Fett. Es wird in kleine Stücke zerschnitten, mit Wasser von anhaftendem Blute u. dgl. gewaschen, dann in eisernen oder verzinnten Kupfergefässen bei gelindem Feuer ausgeschmolzen. Im Grossen geschieht das Ausschmelzen durch Wasserdampf, auf das geschmolzene Fett lässt man so lange unter fleissigem Umrühren die Wärme einwirken, bis es klar und durchsichtig geworden ist; man colirt es hierauf durch dichte Leinwand von den Grieben ab und lässt es in den hierzu bestimmten — am besten steinzeugenen — Gefässen erstarren.

Da beim Ausschmelzen des in Stücke zerschnittenen Fettgewebes über freiem Feuer die Fettzellen erst bei einer ziemlich gesteigerten Temperatur platzen und das Zellgewebe und den Schleim erhärten, bei 300° aber bereits das Fett sich zu zersetzen anfängt, so wird bei diesem Verfahren sehr leicht das Fett gelblich gefärbt. Besser ist es das Zellgewebe zu zerreissen, und dann das Fett durch Wasserdampf auszuschmelzen, was noch leichter gelingt, wenn man durch Zusatz von Alaun, oder auch von verdünnter Schwefelsäure den Schleim und das Zellgewebe coagulirt, und nachher das Fett auf Wasser mehrmals umschmilzt, wodurch alle fremdartigen aus dem Schleim und den Säften herrührenden Salze und andere Bestandtheile entfernt werden, und ein sehr schönes haltbares Fett gewonnen wird.

Amerikanisches Schweinfett.

In Amerika wird behufs der Schmalzgewinnung eine enorme Zahl von Schweinen gezogen und gemästet, man macht daselbst nur die Schinken als solche zu Gute, alles übrige wird in einer Dampfmaschine, die auf 1 □Zoll einen Druck von 70 Pfund übt, so ausgepresst, dass selbst die Knochen zu Pulver zerfallen. Das ausgepresste Fett wird durch einen Dampfapparat gereinigt, es ist reicher an Elain als das gewöhnliche Schweinschmalz; man trennt das flüssige Fett — Schmalzöl — von dem festeren, ersteres kommt in grosser Menge nach Europa, insbesondere nach Frankreich, wo es zur Verfälschung des Olivenöls verwendet wird, das festere Fett dient zu Lichtern als Substitut für das Spermacet u. dgl. Gegenwärtig kommt eine grosse Menge Schweinschmalz von Nordamerika in den Handel, und dabei mitunter so verfälschtes, dass die Fälschung bis 20 Proc. beträgt. Whipple fand über 20 Proc. einer mehlartigen Substanz; Calvert ausser Stärke 10—12 % Wasser, 2—3 % Alaun und 1 % Aetzkalk, letzterer bindet die beim Ranzigwerden entstehende

dessen Fälschung.

Säure, der Alaun verhindert das Schimmeln der Stärke, dieses und das Wasser sind hineingearbeitet, um dem Schmalz ein lockendes Aeussere, Zartheit und eine schön weisse Farbe zu ertheilen.

Die Bestandtheile des Schweinfettes sind wie die der Fette im Allgemeinen noch bei weitem nicht vollständig erkannt. Nach Heintz neuesten Untersuchungen ist die Margarinsäure ein Gemisch aus Stearin- und Palmitinsäure; diese beiden Säuren, so wie die Oelsäure, welche gleichfalls im Schweinschmalz enthalten ist, sind an das Glyceryloxyd gebunden und die bisher ausgemittelten Säuren dieses Fettes. Im Allgemeinen enthält dasselbe zwischen 38 Theile festes und 62 Theile flüssiges Fett (Olein); doch wechseln diese Verhältnisse. Das Schweinfett, und zwar besonders das aus der Bauchhöhle genommene, wird leicht ranzig, besonders wenn es viel Wasser enthält, und durch starkes Abtreiben während des Erkaltens viel Luft eingeschlossen hat, wodurch es allerdings ein schönes flaumiges Aussehen erlangt. Ist das Fett sorgfältig ausgeschmolzen, von Schleim und Zellgewebstheilen getrennt, und wird es an einem kühlen Orte bewahrt, so lässt es sich ganz gut ein Jahr und darüber aufbewahren. Nach Deschamps soll das Schweinschmalz sehr haltbar werden, wenn man es mit $^1/_{24}$ Benzoe 2—3 Stunden im Wasserbade digerirt, colirt und aufbewahrt.

Prüfung auf seine Güte.

Gutes Schweinschmalz muss schön weiss, nicht gelblich oder bräunlich, geruchlos sein; es darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, muss sich in Aether vollständig lösen und ohne Rückstand verbrennen. Kupferhältiges Fett ist grünlich gefärbt, man entdeckt das Kupfer beim Verbrennen einer Probe, wenn der Aschenrückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt wird, die Flüssigkeit färbt sich blau; auch den Alaun findet man im Aschenrückstande durch Auskochen desselben in wenig Wasser und Prüfung der Lösung mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, mit Ammoniak auf Thonerde und mit Weinsäure auf Kali. Beigemengtes Mehl oder Stärke findet man beim Ausschmelzen einer Probe in Wasser, das Schweinfett schmilzt bereits bei 27—30°, das Mehl und die Stärke lagern sich am Boden des Gefässes ab, ertheilen dem Wasser eine Trübung und färben sich mit Jodtinctur blau. Ranziges Fett reagirt sauer, verräth sich durch den Geschmack, bei höherem Grade auch durch die Farbe. Ob, wie Chevreul angibt, sich hierbei Capronsäure bilde, bedarf der Bestätigung. Die Ursache des Ranzigwerdens liegt in den Beimengungen; reines Stearin, Palmitin u. s. w., so wie die reinen Gemische dieser Fette, sind dem Ranzigwerden

nicht unterworfen. Die dem Fette beigemengten fremden Körper, Schleim, Eiweiss sind es, welche zuerst durch den Sauerstoff der Luft eine Zersetzung erleiden, und dadurch die Trennung der fetten Säuren von ihrer organischen Base — dem Glyceryloxyd — veranlassen. Je besser das Fett mit Wasser ausgekocht ist und je weniger fremde Beimengungen es enthält, desto weniger unterliegt es dem Ranzigwerden. Durch Auskochen des ranzigen Fettes mit Wasser, das mit wenig Alkali versetzt wird, lässt sich das übelriechende und ranzig schmeckende Product wegbringen, desgleichen durch Bleichkalklösungen.

105. Baccae Ebuli.

Attichbeeren.

Die frischen Beerenfrüchte von Sambucus Ebulus Linn., eines aufrechten Halbstrauches aus der Familie der Caprifoliaceen, der an den Waldrändern des mittleren Europa's wächst, und dessen Früchte bei uns im September und October reifen. Sie sind fast kugelig, oben genabelt, haben eine schwarze, glänzende, glatte Oberhaut, ein saftiges, violettrothes Fruchtfleisch, einen widerlichen Geruch und säuerlich bitteren Geschmack.

Man vermeide die Einsammlung unreifer Beeren und sorge, dass nicht zu viel überreife, mit fast saftlosem Fruchtfleische den reifen beigemengt seien.

Ueber den chemischen Bestand der Attichbeeren weiss man nicht viel mehr, als was sich durch den Geruch, Geschmack und durch die Farbe erkennen lässt; eine flüchtige Substanz, Zucker, ein Bitterstoff, Pflanzensäuren, ein rother Farbstoff werden als die chemischen Bestandtheile derselben genannt. Zeller hat aus dem Rückstande von der Bereitung des Roob Ebuli Vogelleim gemacht. Auch eine Vergiftung durch die Blätter und Blumen (?) des Attich bewahrt das Magazin für Pharmacie Bd. 32. pag. 236 auf. Die Wirkung der Bestandtheile dieser Pflanze ist diuretisch und purgirend. Die Pflanze liebt einen Thonboden.

106. Baccae Juniperi.

Wachholderbeeren.

Die trockenen, fleischigen Zapfenbeeren von Juniperus communis Linn., eines bei uns auf Bergen wachsenden Strauches aus

der Familie der Coniferen, sind kugelig, von der Grösse einer Erbse, am Scheitel mit 3 Wärzchen versehen. Die äussere Haut ist bei den frischen schwarzblauglänzend, bei den trockenen schwarz; das Fruchtfleisch ist breiig, braun, wird endlich schwammig, der Geruch ist angenehm, balsamisch, der Geschmack süsslich, gewürzhaft, etwas bitter.

Chemische Bestandtheile.

Die Wachholder-, Kaddig- oder Krammetsbeeren enthalten im frischen Zustande ein gelbröthliches Fleisch, das in den getrockneten Beeren eine leichte, schwammige Masse von gelblicher Farbe bildet und drei Saamenkörner enthält, an deren Basis man nach Rehling (Archiv d. Pharm. LVII. 288) 6 bis 9 farblose, eiförmige Bläschen bemerkt, welche ein ganz dünnflüssiges, ätherisches Oel einschliessen. Dieses Oel verändert sich allmählig, so dass es schon nach einem Jahre harzig und dickflüssig wie Terpentin wird, und in noch älteren Beeren sich in ein ganz sprödes, mit Olibanum vergleichbares Harz verwandelt. Unreife und verkrüppelte Beeren enthalten nur kleine Oelbläschen oder nur Andeutungen davon. Daraus ergibt sich, wie aus den Wachholderbeeren so ungleiche Mengen an ätherischem Oele erhalten werden, und man bei der Roobbereitung so viel Harz bekommen könne, so wie dass die gewöhnlichen Angaben, denen zu Folge die unreifen Beeren mehr Oel liefern, unrichtig sind.

Die chemischen Bestandtheile der Wachholderbeeren sind nach Tromsdorf ätherisches Oel (1%), eine wachsartige Substanz (4%), Harz (10%), Zucker mit Kalksalzen (33·8%), Schleim und Gummi (7%), Holzfaser (35), Wasser (12·9). Als organische Säuren werden als in den Beeren vorhanden genannt: Ameisensäure, Essigsäure, Butter- oder Valeriansäure, Aepfelsäure. Die anorganischen Salze sind nicht genügend ermittelt. Der Wachholder ist Kalkstett. Die unreifen Beeren enthalten Stärke.

Kriterien der Güte.

Die grossen, runden, schwarzen Beeren sind die besten, die blassen, beim Trocknen einschrumpfenden oder hohl werdenden Beeren haben ihre Reife nicht erreicht und sind unwirksam; zu alte sind braunroth, leicht zerreiblich und verlieren ihren Geruch und Geschmack. In manchen Pharmacopöen sind die reifen und unreifen Beeren officinell; die hamburgische und schleswig-holsteinische lässt auch Baccae Juniperi tostae bereiten.

---

107. Baccae Lauri.

Lorbeeren.

Die ausgetrockneten reifen Beeren von Laurus nobilis Linn., eines im südlichen Europa wachsenden Baumes aus der Familie der Laurineen, sind von der Grösse einer Kirsche, eirund, schwarzbraun, runzlich genetzt, einsaamig. Ihr Geruch ist eigenthümlich lorbeerartig, ihr Geschmack schwach würzig, bitter.

Chemische Bestandtheile.

Die Lorbeeren sind 1824 von Bonastre, 1851 von Grosurdi auf ihre Bestandtheile analysirt worden, und zwar hat Letzterer sowohl die ganze frische Frucht (A), als das Paricarpium (B) und die Kerne (C) getrennt der Untersuchung unterzogen. Seine Resultate sind nachfolgend übersichtlich zusammengestellt.

	A.	B.	C.	Bonastre fand
Wasser	42·21	47·41	39·53	
Stärke	21·93	—	37·82	25
Lignin	20·52	32·85	7·78	
Kernöl	3·37	—	5·97	12·8
Pericarpöl	1·56	4·72	—	
Stearolaurin	0·068	0·21	—	7
Stearolauretin	0·008	—	0·18	
Pectin	0·888	2·77	—	
Harz	0·66	2·05	—	1·6
Phacosin	5·341	3·32	5·68	
Laurin	0·85	—	1·43	
Zucker	2·08	4·30	1·00	Gummi 17
Lauretin	0·009	—	0·12	Bassorin 6
Laurelsäure	0·40	0·65	0·36	
Eiweiss	0·32	0·20	0·11	
Farbstoff	0·49	1·62	—	
Flüchtiges Oel	Spur	0·005	Spur	0·8

Die Asche 1·75% betragend, enthielt Kalk, Eisen, Manganoxyd, Kali, Kieselerde, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlornatrium.

Die Grosurdi'sche Analyse ist insofern mangelhaft, als viele neue Namen für nicht genügend charakterisirte Stoffe aufgenommen und ihre Träger, z. B. die Laurelsäure, das Phaeosin, das Stearolaurin und Stearolauretin, offenbar gemengte Körper sind. Das Laurin, welches Bonastre gefunden hat, Marson vergeblich suchte, ist von Delffs genauer analysirt worden, es wird aus den Cotyledonen durch Auskochen mit 90% Weingeist erhalten, aus der Lösung krystallisirt das Laurostearin, die Mutterlauge liefert beim Verdunsten das

Laurin, welches durch Umkrystalliren blendend weiss erhalten werden kann; es ist geschmack- und geruchlos, in kaltem Weingeist ziemlich leicht löslich, gibt weder mit essigsaurem Bleioxyd noch mit salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge, und besteht aus $C_{22}H_{15}O_3$. Das ätherische Lorbeeröl wird bei der Destillation der Lorbeeren mit Wasser erhalten, es reagirt sauer, erstarrt noch über dem Gefrierpunkte, wird durch Rectification in ein spec. leichteres, cajeputähnlich riechendes, und in ein spec. schwereres zerlegt, das erst bei höherem Siedepunkt übergeht.

108. Baccae Mori.

Maulbeeren.

Die fleischigen Früchte (Sammelfrüchte) von Morus nigra Linn., eines bei uns hie und da cultivirten Baumes aus der Familie der Moreen, sind eiförmig und bestehen aus sehr vielen unter sich verwachsenen, schwarzen, glänzenden Scheinbeeren, die ein angenehm säuerliches, saftiges Fruchtfleisch haben.

Die bisher ausgemittelten chemischen Bestandtheile der Maulbeeren sind nebst der Cellulose Zucker, Pectin, Farbstoff, saures weinsaures Kali; in der Asche sind die Alkalien und phosphorsauren Salze (Kalk) in vorwiegender Menge enthalten. Zur Syrupbereitung werden die halbreifen, zum Roob dagegen die völlig reifen Maulbeeren verwendet.

109. Baccae Ribis.

Johannisbeeren.

Die allgemein bekannten, frischen, fleischigen Früchte von Ribes rubrum Linn., eines Gartenstrauches aus der Familie der Ribesiaceen, sind kugelig, am Scheitel vom vertrockneten Kelchrande genabelt; sie haben eine halbdurchscheinende, rothe, glatte Oberhaut und ein rothes Fruchtfleisch, das von einem süsslichen, wenig säuerlichen Safte strotzt.

Die Johannisbeeren — Ribisel — enthalten Zucker, Aepfel- und Citronensäure, Gummi, Pectin und Farbstoff, der durch reine Alkalien grün, durch kohlensaures Alkali blau gefärbt wird. Die Saamen enthalten Gerbstoff.

110. Baccae Phytolaccae.

Kermesbeeren.

Die blauschwarzen, von purpurrothem Safte strotzenden, kugelig zusammengedrückten, zehnfach gefurchten Beeren von Phytolacca decandra Linn., eine Pflanze aus der Familie der Phytolaccen, welche im nördlichen Amerika einheimisch ist und nun auch im wärmeren Europa sowohl verwildert als cultivirt vorkommt.

Die chemischen Bestandtheile dieser Beeren sind so viel wie unbekannt; in der Pflanzenasche ist sehr viel — 72% kohlensaures Kali enthalten. Die reifen Beeren wirken wie die Blätter und die Wurzel purgirend und brechenerregend.

111. Baccae Rubi Idaei.

Himbeeren.

Die Beerenfrüchte von Rubus Idaeus Linn., eines bei uns sowohl wild wachsenden, als auch in Gärten cultivirten Strauches aus der Familie der Rosaceen, bestehen aus einsaamigen, saftigen, zu einem halbkugeligen, an der Basis hohlen Kegel vereinigten Körnchen, deren Oberhaut roth, wie bereift ist; das Fruchtfleisch schmeckt angenehm süss, säuerlich.

Die wild wachsenden Beeren enthalten mehr Säure und Arom, aber weniger Zucker; sie sind den in Gärten gezogenen vorzuziehen.

Die Himbeeren enthalten Pectin, Aepfel- und Citronensäure, ein ätherisches Oel in sehr geringer Menge, einen rothen Farbstoff, der mit Bleioxyd eine blaue Verbindung bildet, und Zucker. Die Asche enthält Kieselerde, Phosphorsäure, Chlorkalium, Kali, Kalk, Bittererde und Eisenoxyd.

112. Baccae Sambuci.

Fliederbeeren.

Die frischen Beerenfrüchte von Sambucus nigra Linn., eines bei uns überall vorkommenden kleinen Baumgewächses aus der Familie der Caprifolien, die im September und October reifen, eine violettschwarze Oberhaut, einen eigenthümlichen Geruch und angenehm säuerlichen Geschmack haben, wodurch sie sich von den Attichbeeren sehr leicht unterscheiden lassen.

Der scharfe, widerliche Geruch von Sambucus Ebulus zieht sich durch alle Theile der Pflanze mit Ausnahme der Blüthen, und tritt, so wie auch der bitterliche Geschmack, in den Früchten wieder hervor, eine Verwechslung mit den Hollunderbeeren kann daher nicht leicht stattfinden. Die chemischen Bestandtheile der letzteren sind: Aepfel- und Citronensäure, Zucker, Gummi, ein schweisstreibender auch in den Blüthen enthaltener Stoff, ein rother Farbstoff, der mit wenig Alkali blau, mit mehr grün wird und mit Bleioxyd eine indigblaue Verbindung gibt. Die Saamen enthalten Fett und Oel, und am meisten von jenem scharf und bitter schmeckenden Stoff, der in den übrigen Theilen der Pflanze, besonders in der Rinde und in den Blättern enthalten ist.

---

† 113. Baccae Spinae Cervinae.

Kreuzdornbeeren.

Die frischen, reifen Beeren von Rhamnus cathartica Linn., eines einheimischen Waldstrauches aus der Familie der Rhamneen, reifen im October, sind kugelig, fast von der Grösse einer Erbse, glatt, glänzend, zwei- bis viersaamig, von schwarzer Oberhaut, rothem Fruchtfleisch und scharf bitterem Geschmack.

Unterscheidende Merkmale.

Die Güte der Kreuzbeeren wird vorzüglich durch den Grad ihrer Reife bedingt; halbreif haben sie ein dunkelgrünes, völlig reif ein rothes, saftiges Mark und 2 — 4 dicke, rundliche, glatte, auf der

einen Seite etwas dreieckige Saamen. Die Beeren von Rhamnus frangula (Faulbaum) haben stets nur zwei runde und etwas platte Saamenkörner, sind roth und werden später dunkelbraun, ihr Fleisch ist nie so grün. Die Beeren von Ligustrum vulgare, mit welchen gleichfalls eine Verwechslung stattfinden könnte, sind länglich rund, haben ein dunkelviolettes mehliges Fleisch und 4 längliche Saamen.

Chemische Bestandtheile.

Nach der neueren Analyse von Binswanger enthalten die reifen Beeren einen nicht krystallisirbaren Bitterstoff — Rhamnocathartin — Gerbstoffe, violetten Farbstoff, gummige Extractivstoffe, Zucker, Eiweisskörper, Pectin und Salze. Aus den Saamen liessen sich 39 Gwthle. durch Aether, 2·5 Thle. durch Alcohol und 9·5 Thle. durch Wasser ausziehen; sie enthalten 3·5 Proc. Asche. In den unreifen Beeren ist ein krystallisirbarer Stoff — das Rhamnin — enthalten. Winkler glaubt, dass sich aus demselben das Cathartin während der Reife bilde, letzteres kann nach seinen Untersuchungen, so wie nach den von Binswanger mit dem in der Senna enthaltenen gleichnamigen Stoff nicht als identisch anerkannt werden.

Cathartin

Das in den Kreuzdornbeeren enthaltene Cathartin hat Winkler aus dem eingedampften alcoholischen Auszug durch Behandeln mit 98% Weingeist, entfärben der Lösung mit Thierkohle, Eindampfen, Wiederauflösen in 80% Weingeist, Schütteln mit dem 8fachen Volumen Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten. Es ist hellgelb, in Wasser und Weingeist leicht, aber nicht in Aether löslich, von intensiv bitterem Geschmack, färbt Eisenchlorid dunkel braungrün, Alkalien und basisch essigsaures Bleioxyd gelb, schmilzt beim Erhitzen.

Saftgrün.

Der Saft der Kreuzdornbeeren wird als Farbmateriale benützt. Hagen hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Beschaffenheit der Farbe vorzüglich von der Beschaffenheit der Beeren abhänge und nebstdem von der Temperatur, bei der das Eindicken des Saftes geschieht und von unzweckmässigen Zusätzen modificirt werde. Ein schönes Saftgrün erhält man beim Kochen von sehr unreifen Beeren mit wenig Wasser bei sehr gelindem Feuer in einem kupfernen (!?) Kessel. Die breiartige Masse müsse beständig umgerührt, die geklärte Abkochung zum Extract verdunstet und jedes Pfund derselben mit einer Unze Alaunlösung vermischt und wieder im Wasserbade verdunstet werden. Durch Vermehrung oder Verminderung des Alauns lassen sich die verschiedenen Nüancen von der grünen Farbe erhalten; sollen diese ins Gelbe spielen, so müssen reifere Beeren genommen werden.

114. Balsamum Copaivae.

Copaivabalsam.

Der ätherisch harzige Saft, welcher im südlichen Amerika, insbesondere im Innern Brasiliens, aus den Einschnitten in Baumstämme aus der Gattung Copaivera Linn., der natürlichen Familie der Caesalpinieen ausfliesst, ist durchsichtig, gelb, von der Consistenz eines fetten Oeles, von eigenthümlichem duftenden Geruch, bitterlichen, etwas scharfen Geschmack, brennbar in höchst rectificirtem Weingeist, in Aether und Oelen vollständig löslich.

Er sei weder mit Terpentin- noch mit fetten Oelen verfälscht.

Handelssorten. Im Handel unterscheidet man den brasilischen Copaivabalsam, der allein zum medicinischen Gebrauche dient, von dem weniger geschätzten Balsam, der von den Antillen kommt, und auch Cayenne- oder westindischer Copaivabalsam genannt wird.

Der brasilische Copaivabalsam wird von verschiedenen Species der Gattung Copaifera gewonnen, und kommt gegenwärtig in verschiedenen Sorten vor, welche nicht alle die chemischen Reactionen geben, die man in früherer Zeit für Kennzeichen des echten Balsams gehalten hatte. In Frankreich unterscheidet man bei dem Verkaufe einen fest werdenden (Parabalsam) von dem nicht fest werdenden (New-York-Balsam). Gegenwärtig kommt sehr viel Copaivabalsam in den Handel, der sich durch eine besondere Dünnflüssigkeit auszeichnet.

Eigenschaften des brasilischen Balsams. Der brasilische Balsam ist im frischen Zustande hellgelb und vollkommen durchsichtig, wenig zähe, von der Consistenz des Baumöls oder eines dünnen Syrups, hat einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen aromatischen Geruch und einen scharfen balsamischen Geschmack, lange im Schlunde kratzend. Sein spec. Gew. ist im frischen Zustande 0·95, nimmt aber mit dem Alter zu, so dass der Balsam nach und nach schwerer wird als das Wasser; der Luft ausgesetzt, wird er nach einiger Zeit trübe, braungelb, zähe, klebend, verliert an seinem Geruch. Der westindische Balsam ist goldgelb oder braungelb, dickflüssig, wenig durchsichtig, riecht und schmeckt unangenehm terpentinartig.

Chemische Bestandtheile. Die Hauptbestandtheile des Copaivabalsams sind ätherisches Oel und Harz. Zufolge älterer Analysen variirte der Gehalt an ätherischem Oele zwischen 31—45%, bei den neuesten Analysen dieser

Drogue hat man bis 82% erhalten. Die Trennung der beiden Hauptbestandtheile geschieht durch Destillation mit Wasser. Bei der Destillation für sich geht das Oel erst bei 260—270° über. Das nach dem Abdestilliren rückbleibende Harz lässt sich durch Auflösen in Steinöl oder Umkrystallisiren aus Alcohol in zwei Harze zerlegen; das in Steinöl lösliche Alphaharz ist gelb und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung; das in Steinöl unlösliche Betaharz ist braun, schmierig und auch in 75% Alcohol unlöslich. Das gelbe Harz (Alphaharz) bildet farblose prismatische Krystalle, die an der Luft undurchsichtig werden, in Aether, Alcohol, fetten und ätherischen Oelen, auch im Schwefelkohlenstoff sich lösen, mit Basen salzartige Verbindungen eingeht, auch sauer reagirt. Procter fand in 5 verschiedenen Balsamarten von ungleichem Alter und verschiedenen Bezugsorten 34, 35, 50, 65 und 80 Proc. ätherisches Oel, das zurückgebliebene Harz zeigte ihm eine besondere Beziehung zu dem ätherischen Oele; er fand, dass bei der Aufbewahrung des Balsams das krystallisirbare, in Steinöl lösliche Alphaharz, das er Copaivasäure nennt, sich gleich bleibt, wogegen das Betaharz sich in demselben Grade vermehrt, als die Menge des ätherischen Oeles abnimmt; es wird sonach beim Aufbewahren des Balsams in Folge der oxydirenden Einwirkung der Luft das ätherische Oel in Copaivaharz verwandelt. Diese Umwandlung erleidet auch das reine Copaivaöl für sich nach längerem Stehen; Copaivasäure bildet sich hierbei nicht. Aus diesen Verhältnissen folgt, dass in dem lebenden Baume aus dem Oele nur Copaivasäure, aber kein Copaivaharz sich bilde; ferner, dass die ungleiche Menge von Copaivasäure, die im Balsam getroffen wird, von dem Alter des Baumes abhänge, so zwar, dass sie um so viel mehr beträgt, als der Baum älter ist. Auch Gerber fand in frischem Balsam nur 2·18, in altem dagegen 11·15 Procent an Copaivaharz. Die Dünnflüssigkeit des Copaivabalsams kann daher weniger als das untrügliche Zeichen einer stattgefundenen Fälschung, als viel mehr ein Beweis von frischer Gewinnung sein, und es dürften auch nebst dem Alter des Baumes die vielen verschiedenen Species von Copaifera und deren ungleiche Vegetationsstufen, von und in welchen der Balsam gewonnen wird, einen Einfluss auf die Eigenschaften des letzteren haben. In manchen Sorten findet sich auch ein in absolutem Alcohol unlöslicher Bestandtheil, der sich beim Lösen des Balsams in Alcohol in weissen Flocken absetzt und ein Harz ist, das auch in Aether unlöslich ist, aber in Steinöl sich auflöst. Ob diese Substanz identisch ist mit der fettigen

von Durand gefundenen, die gleichfalls bei der Auflösung des Balsams in Alcohol von 0·842 zurückbleibt, ist nicht ausgemittelt.

Verhalten zu Lösungsmitteln.

Der Copaivabalsam ertheilt dem Wasser, wiewohl er in demselben unlöslich ist, seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack; er ist nur in absolutem Alcohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, Weingeist von 80% löst nur $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{9}$ seines Gewichtes. 3 Theile Copaivabalsam und 1 Theil reine Kalilauge, die $\frac{1}{3}$ Kalihydrat enthält, geben eine klare Flüssigkeit, die auf Zusatz von Kali sich in zwei Schichten zerlegt; die obere ist die gebildete Copaivaseife, die mit viel Wasser eine opalisirende Flüssigkeit bildet, mit absolutem Alcohol eine trübe, mit wasserhältigem eine klare Lösung gibt. Ein Gemisch aus 9 Theilen Balsam und 2 Theilen Ammoniak von 0·95 setzt an einem warmen Orte Krystalle von Copaivasäure ab. 1 Theil Ammoniak gibt mit 3 Theilen Balsam bei einer zwischen 10 bis 15° liegenden Temperatur eine klare Lösung, bei Zusatz von mehr Ammoniak entsteht eine Trübung. Auch mit frisch gebrannter Magnesia vereinigt sich der Copaivabalsam, und zwar je nach den relativen Verhältnissen entweder zu einer klaren Flüssigkeit (1 Theil Magnesia auf 40 Theile Balsam), oder zu einer verdickten Pillenmasse (bei 1 Theil Magnesia auf 4 Theile Balsam) vom Ansehen und der Durchsichtigkeit des Gummi.

Posselt hat eine Sorte Copaivabalsam untersucht, welche wiewohl unverfälscht die eben angeführten Eigenschaften nicht zeigt; sie riecht und schmeckt wie die gewöhnlichen Sorten dieses Balsams, ist aber dünnflüssiger, heller gelb, von 0·94 spec. Gew., bildet mit Kali und Ammoniak in jedem Verhältnisse ein trübes Gemisch, aus welchem sich der Balsam wieder scheidet, und löst sich in Alcohol nur unvollständig. Sie besteht aus 82% Oel und 18% Harz. Das davon durch Destillation mit Wasser gewonnene Oel ist farblos, dickflüssig, leicht in Aether, ziemlich wenig in absolutem Alcohol löslich, von starkem und reinem Copaivageruch und brennendem Geschmack, vom spec. Gew. 0·91, siedet es bei 252° unter Zersetzung und Erhöhung des Siedepunktes, es absorbirt trockenes salzsaures Gas unter Bildung einer braunen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, aus welcher keine krystallinische Verbindung abgeschieden werden konnte. Posselt nennt dieses Oel Para-Copaivaöl, da es sich in mehreren seiner Eigenschaften von dem gewöhnlichen Copaivaöl unterscheidet. (Dieses hat das spec. Gew. 0·87—0·91, ist in absolutem Alcohol leicht löslich und fordert von Alcohol von 0·850 spec. Gew. bis 30 Theile zur Lösung.

Mit salzsaurem Gas bildet es eine krystallinische Masse, ähnlich dem Terpentinöl, das Paracopaivaöl dagegen absorbirt wohl auch das salzsaure Gas, aber scheidet keine krystallinische Verbindung aus.) Die vom Paracopaivaöl getrennten Harze sind indifferent, nicht krystallisirbar, in Alkalien nicht löslich, und lassen sich durch Alcohol in 2 Harze, von denen das eine löslich ist, zerlegen. Wegen der chemischen Indifferenz dieser Harze eignet sich diese Balsamsorte schlecht zu Pillenmassen.

Einhüllende Mittel (Corrigentia).

Um den Copaivabalsam in einer den Patienten angenehmeren, oder wie man sich einbildet, zweckmässigeren Form zu geben, sind von Jahr zu Jahr mannigfache Vorschriften empfohlen worden. In England ist eine sogenannte specifische Copaivasolution vielfach in Gebrauch gekommen, die gewöhnlich in der Weise bereitet wird, dass man 15 Minuten lang 4 Theile Copaivabalsam und 5 Theile Kalilauge kocht, und dann zum erkalteten Gemisch 2 Theile Salpeteräther zusetzt. Man lässt die Mischung 12 Stunden ruhig stehen und trennt dann die leichtere Schichte von dem seifenartigen Niederschlag, jene ist zum Arzeneigebrauch bestimmt. In Frankreich ist der mit Magnesia verdickte Copaivabalsam officinell. Man bereitet ihn durch inniges Vermengen von 1 Theil gebrannter Magnesia mit 16 Theilen reinen Copaivabalsam; das Gemenge überlässt man sich selbst, indem man es von Zeit zu Zeit aufrührt. Es sind 8—10 Tage zum Festwerden erforderlich. Unter dem Namen Copohu magistral geht die ex tempore bereitete Pillenmasse aus ungefähr gleichen Theilen kohlensaurer Bittererde und Copaivabalsam. Den mit Kalk verdickten Copaivabalsam bereitet man aus 15 Theilen Balsam und 1 Theil frisch gelöschtem Kalk, indem man beide Substanzen mischt, und dann im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine Probe davon ins Wasser geworfen Pillenconsistenz annimmt.

Fortin empfiehlt 25 Theile Copaivabalsam und 1 Theil gebrannte Magnesia innig zu mengen, das Gemisch nach 24 Stunden in 72 Theile zu theilen, diese in Pillenform zu bringen, und dann die einzelnen Pillen mit einer Auflösung von 1 Theil Gummi in 2 Theilen Wasser zu befeuchten und mit Zuckerpulver bestreut hin und her zu bewegen; die Operation wird 3mal wiederholt, die Pillen hierauf getrocknet. Das Gefäss, in welchem man arbeitet, soll eine Temperatur von 15° haben.

Auch das Copaivaöl für sich ist Gegenstand arzeneilicher Anwendung geworden, man ist aber in Frankreich mit den damit erzielten Resultaten nicht zufrieden gestellt worden.

Die Copahine Mège ist ein Zersetzungsproduct des Copaivabalsams, das durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten wird, und eine gelbliche, krystallinische Harzmasse darstellt.

Kriterien der Echtheit.

Der Copaivabalsam ist früher wegen seines höheren Preises häufigeren Verfälschungen unterworfen gewesen als gegenwärtig; unter den Fälschungsmitteln finden sich aber manche aufgeführt, welche für sich, wenigstens zeitweise, im Preise eben so hoch stehen, als der Copaivabalsam selbst. Dies ist z. B. beim Ricinusöl der Fall, welches als das häufigste Fälschungsmittel angegeben wird, und allerdings wegen seiner Löslichkeit in Weingeist sich hierzu besser eignet, als alle anderen fetten Oele. Bei Beurtheilung der Güte des Copaivabalsams darf man nicht vergessen, dass bei dieser Drogue die mannigfachsten Abänderungen in Farbe, Consistenz, Geruch, Klarheit, Löslichkeit in Alcohol stattfinden, und dass selbst das Verhalten zu Magnesia und Ammoniak kein beständiges sein könne, da es von dem relativen Verhältniss der Bestandtheile des Balsams bedingt ist.

Guibourd hat die Charaktere eines echten Copaivabalsams am treffendsten in Folgendem zusammengefasst: 1. echter Balsam muss sich in 2 Theilen absolutem Alcohol völlig klar lösen; 2. bei 15—20° mit $^2/_5$ seines Gewichtes Ammoniak von 0·92 spec. Gew. ein klares Gemisch geben; 3. mit $^1/_{16}$ Magnesia sich verdicken, und 4. nach anhaltendem Kochen mit Wasser ein trockenes, sprödes Harz hinterlassen.

Die Fälschung mit fetten Oelen lässt sich nach Berzelius am leichtesten daran erkennen, dass ein Tropfen des Balsams auf Papier über Kohlenfeuer vertrocknet, bei unverfälschtem Balsam einen durchsichtigen harten Fleck hinterlässt; bei ölhältigem dagegen einen weichen Fleck gibt, der mit einem fetten Ring umgeben ist. Mit fettem Oel verfälschter Balsam lässt nach Verflüchtigung des ätherischen Copaivaöls kein sprödes Harz, sondern eine zähe, weiche Masse. Die Fälschung des Copaivabalsams mit Terpentinöl oder Terpentin gibt sich am zuverlässigsten durch den Geruch zu erkennen, welchen der erst übergehende Antheil des Destillates zeigt.

115. Balsamum peruvianum nigrum.

Schwarzer peruvianischer Balsam.

Der ätherisch harzige Saft, welcher aus der verletzten Rinde von Myrospermum pubescens Ruiz, eines Baumes des tropischen Südamerika aus der Familie der Papilionaceen, ausfliesst, schwarzbraun, in einzelnen Tropfen braunroth, durchscheinend, syrupdick ist, beim Berühren die Finger abschmiert, kaum zähe ist, an der Luft nicht im mindesten eintrocknet, sehr angenehm nach Vanille und Benzoe riecht, lange anhaltend aromatisch, etwas bitter, scharf schmeckt.

Er löst sich in nahe 5 Theilen höchst rectificirtem Weingeist, liefert mit Wasser destillirt kein ätherisches Oel, fängt an eine Flamme gebracht nicht Feuer, und sinkt im Wasser unter.

Durch diese Charaktere ist die echte von der mannigfach verfälschten Waare leicht zu unterscheiden.

Sorten.

Man unterscheidet zwei Sorten von peruvianischem Balsam, den weissen und schwarzen; ersterer stammt von den Fruchtkernen, der letztere von der Rinde desselben Baumes. Der weisse Perubalsam ist eine rare Handelswaare, halbflüssig, weich, von ausgeschiedenen Krystallen körnig, theilt sich beim ruhigen Stehen in einen festen harzigen Bodensatz und einen flüssigeren Balsam, ähnelt im Geruch dem des Steinklees, und gibt nach Stenhouse an heissen schwachen Spiritus eine krystallisirbare Substanz — Myroxocarpin $C_{48}H_{35}O_6$ — ab, die völlig indifferent, bei 150° schmilzt, darüber erhitzt theilweise sublimirt, viel Essigsäure entwickelt, und ein amorphes Harz als Rückstand lässt. Der schwarze Perubalsam ist spec. schwerer als das Wasser (1·15), reagirt sauer, wird an der Luft scheinbar nur wenig verändert, gibt an Wasser Zimmtsäure ab und enthält keine leicht flüchtige mit Wasser destillirbare Substanz. Nur sehr alter Perubalsam lässt sich zwischen den Fingern etwas in Fäden ziehen. In kaltem Wasser sinkt er unter, ohne eine Fetthaut zu hinterlassen. Höchst rectificirter Weingeist löst den Perubalsam fast vollständig, in Aether ist er nur zum Theil, in Terpentinöl wenig, in Mandelöl zur Hälfte löslich; es bleibt eine schwarzbraune extractartige klebrige Masse als Rückstand.

Weisser.

Schwarzer.

Bestandtheile des schwarzen. Nach Fremy's Untersuchungen besteht der schwarze Perubalsam aus einem eigenthümlichen Oele — Perubalsamöl — das er Cinnamein nennt, aus Zimmtsäure, Harz und aus Metacinnamein, das aber kein constanter Bestandtheil ist, sondern zuweilen fehlt. Die Trennung in diese Bestandtheile geschieht durch weingeistige Kalilauge, die man in eine weingeistige Auflösung des Balsams giesst, es schlägt sich hierbei eine Verbindung von Kali mit Harz nieder, das Cinnamein bleibt in Lösung, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser ab. Die Zimmtsäure bleibt an Kali gebunden in der wässerigen Flüssigkeit gelöst. Das Cinnamein enthält zuweilen Metacinnamein, welches nach starker Abkühlung krystallinisch erstarrt, und dann durch Auflösen des Cinnameins in schwachem Alcohol getrennt werden kann. Das Cinnamein wird durch sehr starke Kalilauge in Zimmtsäure und ein leicht flüchtiges Oel — Peruvin — zerlegt. Es scheint aber Fremy's Cinnamein identisch mit dem Styracin (Zimmtsäure in Verbindung mit Styron vergl. Oleum cinnamomi) und das Peruvin Styron zu sein, so dass das Perubalsamöl die Verbindung der Zimmtsäure mit ihrem correspondirenden Aether ist. Das im Perubalsam enthaltene Harz käme als Oxydationsproduct des Styrons zu betrachten, und das Auftreten der freien Zimmtsäure im Perubalsam wäre theils durch die Zersetzung des Styracins, theils, wie Fremy glaubt, durch die Oxydation des Metacinnameins bedingt, denn letzteres ist von der Zimmtsäure nur durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterschieden und verwandelt sich durch Aufnahme dieser fehlenden Sauerstoff-Atome in Zimmtsäure. Damit erklärt auch Fremy den Umstand, warum nicht in jedem Perubalsam Metacinnamein zu finden sei.

Prüfung auf die Reinheit. Die Prüfung des Perubalsams auf seine Echtheit lässt sich ohne Schwierigkeiten ausführen. Die Dickflüssigkeit der Drogue schützt schon vor Zusätzen, die sich der Entdeckung entziehen. Mit fetten Oelen gefälschter Balsam würde beim Kochen mit Wasser bald Oeltropfen zu erkennen geben und sich beim Schütteln damit in eine leichte und eine schwere Schichte sondern, besonders wenn man die alcoholische Lösung mit Wasser mischt, und auf diese Art die Isolirung des Oeles erleichtert; grössere Mengen von Fett würden das spec. Gewicht des Balsams so sehr herabsetzen, das er nicht mehr im Wasser untersinken könnte. Aetherische Oele, Terpentin, Copaivabalsam liefern bei der Destillation mit Wasser ölige Destillate, die sich an ihren Eigenschaften leicht erkennen lassen. Aus Harzen

und wohlfeilen Balsamen nachgekünstelter Perubalsam wird ohne weitere Untersuchung schon an seinen äusseren Merkmalen sich leicht von Kennern der echten Waare von dieser unterscheiden lassen.

In vielen Pharmacopöen sind die charakteristischen Merkmale des Perubalsams ganz fehlerhaft angegeben.

---

116. Balsamum vitae Hoffmanni.

Hoffmann's Lebensbalsam.

(Mixtura oleosó balsamica.)

℞

Lavendelöl, Majoranöl, Citronenöl, Nelkenöl	. . . . . *von jedem einen Scrupel.*
Muscatöl, Rectificirtes Bernsteinöl	*von jedem einen halben Scrupel.*
Zimmtöl	. . . . . *fünf Tropfen.*
Perubalsam	. . . . . *eine halbe Drachme.*
Aromatischen Weingeist	. . . . . *ein Pfund.*

Lasse das Gemisch einige Tage digeriren, und wenn es gut gesättigt ist, filtrire und bewahre es.

Verschiedenheit des Präparates nach den verschiedenen Pharmacopöen.

Hoffmann's Lebensbalsam war viel zusammengesetzter, er enthielt Moschus und Ambra. Die Recepte in den deutschen Pharmacopöen, welche dieses Präparat als Mixtura oleoso balsamica aufführen, weichen von einander in der Zahl, Qualität und Quantität der Ingredienzen ab. Die hamburgische, badische, hannoveranische, hessische Mixtur enthält Lavendel-, Majoran-, Nelken-, Muscatnuss-, Zimmt-, Citronenöl je 1 Scrupel, Rauten- und Bernsteinöl je 10 Tropfen auf $\frac{1}{2}$ Drachme Perubalsam und 10 Unzen Weingeist; die preussische Lavendel-, Nelken-, Zimmt-, Thymian-, Citronen-, Muscat- und Pomeranzenblüthenöl je 1 Scrupel auf dieselbe Menge Balsam und Weingeist. Die schleswig-holsteinische enthält dieselben Ingredienzen, nur statt des Thymianöl Majoran- und Rautenöl, 1 Drachme Balsam und 10 Unzen Franzbranntwein; die däni-

sche enthält Lavendel-, Nelken-, Muscat-, Zimmtöl 1 Scrupel, Bernsteinöl 10 Tropfen, Perubalsam ½ Drachme, und färbt die Mixtur mit Alkanawurzel roth. Ganz absonderlich ist die sächsische Mixtur gebraut, indem 1½ Unze Muscatbalsam, ½ Unze Perubalsam, 1 Drachme Rosenöl, 2 Drachmen Nelkenöl, endlich je ½ Drachme Zimmt-, Lavendel-, Cardamom-, Muscat-, Majoran-, Rauten- und Citronenöl mit 1 Unze reinem kohlensauren Kali und 4 Pfund Spiritus vini rectificatissimus 4 Tage digerirt werden.

Selbstverständlich verträgt dieses Präparat keinen Zusatz von Wasser, ohne sogleich milchig getrübt zu werden. Der Weingeist muss fuselfrei sein, sonst bekommt die Mischung den widrigen Beigeruch.

---

† 117. Baryum chloratum.

Chlorbaryum.

Baryta muriatica. Terra ponderosa salita.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es seien farblose, tafel- oder blättchenförmige Krystalle von merklich scharfem und herbem Geschmack, an der Luft unveränderlich, in 2½ Theilen kalten, in 1½ Theilen heissen Wassers löslich, in Alcohol unlöslich.

Sie seien von Kalk, Strontian und von jeder metallischen Verunreinigung frei.

Das Chlorbaryum lässt sich im Kleinen nicht vortheilhaft darstellen und kommt im Handel so rein vor, dass es unbedenklich für arzeneiliche Zwecke verwendet werden kann; überdies ist der Verbrauch so gering, dass es sich gar nicht der Mühe lohnen würde, den Bedarf durch eigene Erzeugung zu decken.

Darstellungsweise. Fabriksmässig bereitet man das Chlorbaryum aus dem Schwerspath, der durch Glühen mit Kohle in Schwefelbaryum verwandelt wird, aus letzterem stellt man durch Zersetzung mit Salzsäure das Chlorbaryum dar. Das Verfahren ist folgendes. Man erhitzt zunächst die Schwerspathstücke und übergiesst sie, wenn sie glühend heiss sind, mit kaltem Wasser, wodurch sie sich leichter zerkleinern und pulvern lassen. Der fein gepulverte und geschlämmte Schwer-

spath wird mit $^1/_4$ Kohlenpulver und $^1/_8$ Roggenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig geknetet, zu Broden oder Cylinder von $1\,^1/_2$ Zoll Durchmesser geformt; nachdem diese gut ausgetrocknet sind, werden sie in einem Windofen zwischen Kohlen, wie Erze in Hochöfen, geschichtet, das Ganze mit einer starken Kohlenschicht bedeckt und geglüht. Ist der Ofen in voller Gluth, so schliesst man die Züge, überdeckt die Kohlen mit Backsteinen oder Asche und lässt sehr langsam erkalten. Die eingelegten Brode sind grau, stark zusammengesickert, leicht zerbrechlich; man reinigt sie von der anhängenden Asche, pulvert sie und trägt das Pulver in 3—4 Theile kochendes Wasser, dem man nach und nach rohe Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction zusetzt; man dampft hierauf ohne Weiteres zur Trockene ab, erhitzt einige Zeit den Rückstand und zieht ihn hierauf mit kochendem Wasser aus, filtrirt, dampft zum Krystallisationspunkt ein, filtrirt nochmals und überlässt dann die Lösung der Ruhe. Die gebildeten Krystalle werden gesammelt, von der Chlorstrontium und Chlorcalcium haltenden Mutterlauge gut abtropfen gelassen, mit etwas kaltem destillirten Wasser gewaschen und, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren gereinigt.

Erläuterungen.

Dieses Verfahren ist unter allen empfohlenen Methoden das einfachste, kürzeste und vortheilhafteste, wie sich aus nachfolgenden Erörterungen ergibt. Der Schwerspath ist der natürlich vorkommende schwefelsaure Baryt, seine Reduction zu Schwefelbaryum erfolgt um so vollständiger, je inniger das Gemenge mit der reducirenden Substanz und je länger die Rothglühhitze anhält. Durch Roggenmehl lässt sich aber ein in der Glühhitze wirksameres Gemenge herstellen, als durch Leinöl, das ebenfalls als Reductions- und Bindemittel empfohlen wird, und noch von der preussischen Pharmacopöe vorgeschrieben wurde. Das Leinöl löst sich in der Glühhitze in fast lauter flüchtige und brennbare Zersetzungsproducte auf. Dadurch wird seine Mitwirkung als Reductionsmittel sehr beschränkt, das Mehl dagegen schmilzt zuerst, bewirkt dadurch eine innigere Mengung und hinterlässt während seiner Zersetzung weit mehr Kohle als das Leinöl, die eben in Folge der vorausgegangenen Schmelzung in innigste Berührung mit dem Schwerspath gekommen ist, dessen Reduction muss daher viel vollständiger ausfallen. Nicht durch eine sehr hohe, sondern durch eine anhaltende Glühhitze wird der schwefelsaure Baryt seines Sauerstoffs beraubt, aus diesem Grunde lässt man die in lebhafter Rothgluth befindlichen Kohlen durch Verschliessen der Züge des Ofens

ganz langsam abbrennen. Das in grosser Menge gebildete Kohlenoxydgas wirkt gleichfalls als Reductionsmittel, indem es auf Kosten des Sauerstoffs den Schwerspath zu Kohlensäure verbrennt, durch die glühenden Kohlen aber wieder zu Kohlenoxyd reducirt wird. Das Einlegen der aus Schwerspath, Kohle und Mehl geformten Brode ist dem Glühen im Tiegel schon deshalb vorzuziehen, weil das Gemisch viel schneller und gleichförmiger zu der Temperatur erhitzt wird, bei welcher die Reduction erfolgt, ferner weil auch eine weit grössere Masse von reducirender Substanz auf es einwirkt.

Das Auskochen der ausgeglühten und gepulverten Masse mit Wasser unter beständigem Zusatz von Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction muss an einem gut ziehenden luftigen Orte vorgenommen werden, damit man von dem entweichenden Schwefelwasserstoffgase nicht so sehr belästigt werde. Man lässt etwas Schwefelbaryum unzersetzt, um ohne weiteres Reinigungsverfahren das in jedem Schwerspath enthaltene Eisen und Mangan als Schwefelmetall zu beseitigen. Das unmittelbare Eindampfen zur Trockene und stärkere Erhitzen des Rückstandes hat zum Zweck, den kleinen Ueberschuss des Schwefelbaryums zu zerstören, das Schwefelwasserstoffgas völlig zu verflüchtigen, den bei der Zersetzung mit Salzsäure ausgeschiedenen Schwefel, welcher durch Filtriren sich nicht entfernen liesse, zu beseitigen und solcher Art bei dem nachfolgenden Auskochen mit Wasser nur mehr eine klare Lösung von Chlormetallen zu erhalten. Es wird bei diesem Verfahren das Auskochen des Schwefelbaryums mit Wasser, das Zersetzen der wässerigen filtrirten Lösung mit Salzsäure, das Eindampfen dieser Lösung und Wiederauflösen des Rückstandes in eine einzige Operation zusammengezogen. Die Auflösung des Rückstandes geschieht in kochendem destillirten Wasser; man filtrirt heiss und setzt, wenn die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagiren sollte, reine Salzsäure bis zur sauren Reaction zu, um den etwa vorhandenen Rest von Schwefelbaryum vollends in Chlorbaryum zu verwandeln. Das Auslaugen dieses Rückstandes lässt sich mit viel weniger Wasser besser bewerkstelligen, als das Auskochen des Schwefelbaryums, das nie so vollständig gelingt, dass nicht noch der Rest mit Salzsäure Chlorbaryum gäbe. Bei Eindampfen der filtrirten Lösung kann bei einer gewissen Concentration neuerdings eine Trübung durch ausgeschiedene fremde Salze erfolgen, welche ein wiederholtes Filtriren nöthig macht. Die aus der vollkommen klaren Flüssigkeit gebildeten Krystalle sind fast rein und können nur mehr

Spuren von Chlorcalcium und Chlorstrontium beigemengt enthalten, da im Schwerspath selbst schwefelsaurer Strontian und Kalk nie fehlt; da indess die Chlorverbindungen der letztgenannten Basen im Wasser sehr leicht löslich sind, so bleiben dieselben grösstentheils in der Krystalllauge zurück, aus der man übrigens beim weiteren Verdampfen auch noch Krystalle von Chlorbaryum gewinnen kann. Durch Umkrystallisiren lassen sich aus denselben die letzten Spuren vom Chlorstrontium und Chlorcalcium entfernen.

Eigenschaften.

Das Chlorbaryum BaCl enthält im krystallisirten Zustande 2 Aeq. Wasser, bildet bei schnellem Verdunsten dünne Blättchen, bei langsamer Krystallisation flache vierseitige Tafeln, zuweilen auch doppelt achtseitige Pyramiden, ist luftbeständig, verliert beim Erhitzen das Krystallwasser, bei anhaltender Glühhitze und Zutritt der Luft auch Chlor, ist in absolutem Alcohol fast unlöslich, und in säurehältigem Wasser viel schwerer als in reinem Wasser löslich, weshalb eine Auflösung des Chlorbaryums in Salz- oder Salpetersäure getröpfelt einen krystallinischen Niederschlag abscheidet. Es reagirt vollkommen neutral.

Kriterien für die Reinheit.

Das tadellose reine Präparat muss vollkommen farblos (gelbe Färbung deutet auf Eisen) sein, an der Luft trocken bleiben (feuchtes Chlorbaryum enthält Chlorstrontium oder Chlorcalcium); es darf weder seine wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch Schwefelwasserstoff (Blei, Kupfer), noch seine neutrale Lösung durch Schwefelammonium (Eisen) gefärbt oder gefällt werden, endlich darf auch nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung beim Verdampfen keinen Rückstand (Chlorkalium oder Chlornatrium) lassen. Weingeist mit den zerriebenen Krystallen digerirt, darf nicht mit rother Flamme (Chlorstrontium) verbrennen. Uebrigens kommt gegenwärtig die Verunreinigung mit Chlorstrontium nicht leicht vor, da es im Interesse des Fabrikanten liegt, dasselbe zu gewinnen.

Unter den Barytverbindungen findet der Aetzbaryt und dessen salpetersaures Salz bei chemischen Arbeiten die häufigste Anwendung.

Aetzbaryt.

Der Aetzbaryt lässt sich wasserfrei durch Glühen des salpetersauren Baryts erhalten. Man muss hiezu neue und geräumige Schmelztiegel anwenden und anfangs die Glühhitze sehr mässigen, weil der schmelzende salpetersaure Baryt eine sehr zähe Masse bildet, die durch die entweichenden Gase sich stark aufbläht und bei rascher Hitze aus dem Gefässe fliessen würde. Die Zersetzung des salpetersauren Baryts ist erst dann vollständig, wenn die geschmolzene Masse wieder vollkommen starr geworden ist; unterbricht man das Glühen

früher, so ist auch viel salpetersaurer Baryt vorhanden. Um das Aufschäumen zu mindern, kann man ungefähr das gleiche Gewicht Schwerspathpulver zusetzen (Mohr). Aus einem Gemenge von kohlensaurem Baryt und $^1/_{10}$ seines Gewichtes Kohle lässt sich allerdings auch durch Glühen Aetzbaryt erhalten, es ist aber hierzu Weissglühhitze erforderlich.

Eigenschaften. Der Aetzbaryt bildet eine grauweisse zerreibliche Masse, die sich mit Wasser begossen stark erwärmt und wie Aetzkalk zu einem Pulver zerfällt, das rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht; er reagirt alkalisch, wirkt schwach ätzend und ist, wie auch alle seine Verbindungen, giftig. Bei Zutritt von Sauerstoffgas bis zur Rothgluth erhitzt, verwandelt er sich in Superoxyd.

Barythydrat. Auf eine minder umständliche Art wird das Barythydrat erhalten. Man nimmt das gepulverte Schwefelbaryum, wie es beim Glühen des Schwerspathes mit Kohle erhalten wird, kocht es mit etwa der sechsfachen Menge Wasser aus und filtrirt siedend heiss. Die Lösung enthält Barythydrat nebst Schwefelbaryum; setzt man der siedenden Lösung gepulverten Kupferhammerschlag in kleinen Portionen zu, so scheidet sich Schwefelkupfer ab und es bleibt bei einem richtigen Verhältniss des zugesetzten Kupferoxydes bloss Barythydrat in Lösung. Hätte man eine grössere Menge Kupferoxyd zugesetzt, so wird etwas Kupferoxyd aufgelöst und dadurch die Flüssigkeit roth, und dann nach einigem Stehen an der Luft blau gefärbt. Man darf daher von dem Kupferoxyd nur so lange zusetzen, bis eine Probe der Lösung mit Bleiessig keinen braunen, sondern nur mehr einen weissen Niederschlag erzeugt. Die Flüssigkeit filtrirt man in eine angewärmte Flasche, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die 9 Aeq. Wasser enthalten, von welchen 8 Aeq. durch anhaltendes Erhitzen sich wegbringen lassen, das neunte Aequivalent aber ist so innig gebunden, dass selbst schwache Glühhitze, bei der das Barythydrat schmilzt, ohne weitere Zersetzung vertragen wird. Das geschmolzene Barythydrat lässt sich am leichtesten ohne Veränderung aufbewahren, dessen Lösung dagegen, so wie die Krystalle, ziehen aus der Luft rasch Kohlensäure an. Die Krystalle erfordern 3 Theile kochendes und 20 Theile kaltes Wasser zur Lösung.

Salpetersaurer Baryt. Der salpetersaure Baryt wird durch Neutralisiren einer Lösung des rohen Schwefelbaryums mit verdünnter Salpetersäure oder durch Kochen eines Gemenges von 10 Theilen Chlorbaryum mit 7 Theilen salpetersaurem Natron oder von 6 Theilen des ersteren mit 5 Theilen salpetersaurem Kali in 15 Gwthl. Wasser erzeugt. Schon aus der heissen Flüssigkeit scheiden sich Krystalle von salpetersaurem Baryt ab, welche beim Erkalten, das durch beständiges Umrühren begünstigt werden muss, sich bedeutend vermehren. Man sammelt sie auf einem Trichter, lässt die Mutterlauge abtropfen und reinigt sie dann durch Umkrystallisiren. Der salpetersaure Baryt braucht 12 Theile kaltes Wasser zur Lösung, er wird als Reagens in jenen Lösungen benützt, welche die Anwendung des Chlorbaryums nicht zulassen, z. B. beim Aufsuchen von Schwefelsäure in silber-, blei- oder quecksilberoxydulhältigen Lösungen.

Reagentien. Die Gegenwart von Baryt wird, wie bekannt, am bequemsten durch Schwefelsäure entdeckt. Da aber Strontian und Kalk gleichfalls durch Schwefelsäure gefällt werden, so ist ein zweites

Reagens nöthig, um den Baryt von den genannten Basen trennen und unterscheiden zu können; man benützt hierzu Kieselflusssäure, welche nur den Baryt, nicht aber den Strontian aus seinen sauren Lösungen fällt; in Ermanglung dieser Säure kann man auch saures chromsaures Kali hierzu benützen, das ebenfalls in Strontianlösungen keinen Niederschlag erzeugt. Der hellgelbe Niederschlag vom chromsauren Baryt löst sich aber in einem Ueberschuss von Säure auf, es darf daher die zu prüfende Lösung keine freie Säure enthalten. Für gewöhnliche Fälle kann man zur Probe, ob Baryt oder Strontian in einer Lösung sei, Gypswasser als Reagens benützen; dieses erzeugt in Barytlösungen sogleich, in Strontianlösungen aber erst nach einiger Zeit einen Niederschlag.

Die quantitative Bestimmung des Baryts geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie pag. 168 für die Bestimmung der Schwefelsäure angegeben wurde. Nur hat man zu sorgen, dass die Fällung in nicht zu concentrirten Lösungen vorgenommen werde, weil sich in solchen mit dem schwefelsauren Baryt schwerlösliche Doppelsalze niederschlagen würden, die sich durch Waschen nicht vollständig entfernen lassen; dies ist besonders bei Gegenwart von Salpetersäure der Fall, welche jede Barytbestimmung ungenau macht, deren Gegenwart daher bei den Fällungen des Baryts mit Schwefelsäure möglichst zu vermeiden ist. Quantitative Bestimmung.

---

118. Benzoë.

Benzoe.

Resina Benzoes. Asa dulcis.

Das erhärtete Harz von Styrax Benzoin Dryander, eines auf den Inseln Sumatra und Borneo wachsenden Baumes aus der Familie der Styraceen, welches aus der bis zum Holzkörper gespaltenen Rinde ausfliesst; es wird in weissen fettglänzenden, theils durchsichtigen, theils undurchsichtigen, entweder vereinzelten oder in eine gelbbraune Substanz eingebetteten Stückchen von, besonders beim Erwärmen, sehr angenehmem Geruch und süsslich stechendem Geschmack in den Handel gebracht.

Es löst sich leicht in höchst rectificirtem Weingeist mit Zurücklassung der fremden Bestandtheile, die es in grösserer oder geringerer Menge enthält.

Handelssorten. Nach der gegebenen Beschreibung soll für den pharmaceutischen Gebrauch die sogenannte Mandelbenzoe (Benzoë amygdaloides) oder die Thränenbenzoe (Benzoë in lacrymis) beigeschafft werden. Erstere besteht aus milchweissen, undurchsichtigen oder (sehr selten) aus durchscheinenden, zerbrochenen Mandeln ähnlichen, aber öfter viel grösseren Stücken, die von einer hellbraunen harzigen Masse umgeben sind; äusserlich findet man die Eindrücke und selbst noch Ueberreste von Schilfblättern. Die Thränenbenzoe besteht blos aus unregelmässigen Stückchen, die äusserlich etwas bestäubt, gelblich oder röthlich gelb, auf dem Bruche milchweiss wachsglänzend sind und sich leicht zerreiben lassen. Die Benzoë in sortis ist bräunlich, arm an den weissen Stückchen, mit vielen holzigen und rindigen Theilen untermengt, auch hart und spröde, mit Höhlungen und Luftblasen durchzogen.

Löslichkeit. Die Benzoë löst sich in Alcohol und Aether, weniger in starker Essigsäure, in Alkalien und Ammoniak. Wasser zieht aus derselben die Benzoesäure aus. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser milchig getrübt.

Bestandtheile. Nach einer Analyse von Kopp enthält die Benzoe: Benzoesäure 14 %, in Aether lösliches Alphaharz 52—48 %, in Alcohol lösliches Betaharz 25—28 %, in kohlensaurem Natron lösliches Gammaharz 3—3·5, braunes Harz, das sich aus der ätherischen Lösung des Alphaharzes nach längerem Stehen abscheidet 0·8 —0·5 %, Unreinigkeiten 5·2—5·5. Die Trennung dieser Harze wird nach Unverdorben in der Weise bewerkstelligt, dass man die gepulverte Benzoe wiederholt mit kohlensaurer Natronlösung auskocht, wodurch die Benzoesäure und das Gammaharz gelöst werden; aus dieser Lösung wird durch Salzsäure und Auskochen mit Wasser das Gammaharz von der Benzoesäure isolirt. Die im kohlensauren Natron ungelöst gebliebene Harzmasse wird gewaschen, mit Aether extrahirt, und dadurch in lösliches Alpha- und unlösliches Betaharz zerlegt. V. d. Vliet hat durch fortgesetztes Kochen des Alphaharzes mit kohlensaurem Kali Beta- und Gammaharz daraus erhalten. Das Betaharz wird aus seiner alkalischen Lösung durch überschüssiges Kali gefällt, das Alphaharz nicht.

Werden die von der Benzoesäure befreiten Harze der Benzoe vorsichtig der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man anfangs eine feste Substanz (Riechstoff der Benzoe?) dann ein rothes Destillat, in dem Benzoesäure gelöst ist, entfernt man diese durch

Alkali, so bleibt ein Oel zurück, das sich wie Phenyloxydhydrat (vergl. Kreosot) verhält.

Oxydirende Substanzen geben mit den Benzoeharzen Bittermandelöl und Benzoesäure, nebst anderen von der Beschaffenheit des Oxydationsmittels abhängenden Producten.

Aus der Benzoë amygdaloides hat man bis 20 % Benzoesäure erhalten. Die weissen Thränen sollen nur aus Alphaharz mit 8—12% Benzoesäure, die braunen Theile dagegen sämmtliche Harze mit 15% Säure enthalten.

---

119. Bismuthum.

Wismuth.

Marcasita.

Das aus den Wismutherzen in den Hüttenwerken ausgeschmolzene Metall stellt entweder formlose Massen von blätterigem Gefüge oder regelmässige octaedrische, röthlich weisse, metallisch glänzende Krystalle dar und hat das spec. Gew. 9·822.

Es löst sich in Salpetersäure, schmilzt in gelinder Hitze und lässt sich leicht pulvern.

Vorkommen.

Das Wismuth kommt in der Natur meistens gediegen im sächsischen und böhmischen Erzgebirge, ausserdem als Wismuthspath (kohlens. Wismuthoxyd), Wismuthocher, Schwefelwismuth vor. Es wird meist aus dem gediegenen Wismuth durch Ausschmelzen bei gelinder Wärme aus der Gangart gewonnen, und ist dann meist mit Arsen, Nickel, Kupfer, Eisen, Blei u. s. w. verunreinigt.

Eigenschaften

Das Wismuth ist silberweiss mit einem Stich ins Kupferrothe, meist bunt, grün, gelb und blau angelaufen, von blätteriger Structur, spröde, schmilzt bei 250°, ist in der Weissgluth bei abgehaltener Luft flüchtig, an der Luft bis zum Weissglühen erhitzt verbrennt es mit bläulich weisser Flamme zu Wismuthoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur ist es luftbeständig und oxydirt sich nur sehr langsam bei Anwesenheit von Wasser. Es löst sich in Salpetersäure sehr leicht auf, Wismuthpulver erhitzt sich in rauchender Salpetersäure bis zum Glühen. Salzsäure greift das Wismuth sehr wenig, Schwefelsäure nur in der Hitze an.

Oxyde und deren Eigenschaften. Die wichtigsten Oxydationsstufen des Wismuths sind das Wismuthoxyd und die Wismuthsäure. Ersteres ist im wasserfreien Zustande gelb, als Hydrat weiss, in starker Hitze schmelzbar, nicht flüchtig, in Kali unlöslich; es enthält 1 Aeq. Wismuth und 3 Aeq. Sauerstoff BiO_3. Seine Salze lösen sich in wenig Wasser, durch viel Wasser aber werden sie in freie Säure und basisches Salz zerlegt; die Fällung des letzteren wird selbst durch die Gegenwart freier Weinsäure nicht vermindert. Dadurch lassen sich die Antimonverbindungen, welche durch Wasser gleichfalls zersetzt werden, leicht unterscheiden, denn diese scheiden bei Anwesenheit von Weinsäure kein basisches Salz ab. In sehr grossen Mengen Wasser aber sind die basischen Wismuthsalze mit Ausnahme des Chlorwismuths wieder löslich, ebenso in einem Ueberschuss von Säure. Die in weinsäurehältigen Flüssigkeiten entstandene Trübung verschwindet auch bei der Uebersättigung mit Ammoniak oder Alkalien.

Reagentien. Als gewöhnlichstes Reagens zur Entdeckung der Wismuthsalze dient Wasser; man giesst eine Probe der zu prüfenden Lösung in Wasser, das man mit Weinsäure ansäuern kann, eine entstehende Trübung lässt die Gegenwart des Wismuths leicht erkennen. In der klar gewordenen wässerigen Flüssigkeit entsteht nach Zusatz von Kochsalz neuerdings eine Trübung durch ausgeschiedenes basisches Chlorwismuth.

Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen des Wismuthoxyds dunkelbraunes Schwefelwismuth; dieselbe Fällung bewirkt Schwefelammonium. Chromsaures Kali bewirkt in Wismuthlösungen einen gelben, in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag.

Unterscheidung von Blei. Von Bleilösungen unterscheiden sich die Wismuthlösungen durch ihr Verhalten gegen Kali; dieses löst das Bleioxydhydrat auf, dagegen lässt es das Wismuthoxyd ungelöst. Ferner fällt kohlensaurer Kalk das Wismuthoxyd aus seiner salpetersauren Lösung schon in der Kälte vollständig, während das Bleioxyd in der Lösung bleibt, und daraus durch Schwefelsäure gefällt werden kann.

† 120. Bismuthum subnitricum.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Bismuthum nitricum praecipitatum. Magisterium Bismuthi.

℞

Gepulvertes Wismuth . . . . . *ein Pfund.*

Gereinigtes salpetersaures Kali . . . . . *eine Unze.*

Bringe die Mischung in einem Tiegel bei gelindem Feuer zu schmelzen und erhalte es unter zeitweiligem Umrühren eine Viertelstunde im Flusse. Das schmelzende Metall giesse ins Wasser und reinige es von den Schlacken.

Hierauf gebe in einen Glaskolben

reine concentrirte Salpetersäure *vier und eine halbe Unze,*

und trage nach und nach von dem wie oben gereinigten und grob zerstossenen

Wismuth . . . . . *zwei Unzen oder so viel ein,*

als sich in der Säure bei gelinder Wärme löst.

Die abgegossene Flüssigkeit mische mit

destillirtem Wasser . . . . . *zwölf Pfund.*

Den erhaltenen Niederschlag filtrire, und nachdem er mit

kaltem destillirtem Wasser . . . *einer kleinen Menge*

gewaschen ist, trockne ihn an einem schattigen Orte.

Es sei ein sehr weisses, krystallinisches, geruchloses, in verdünnter Salpetersäure ohne Aufbrausen lösliches Pulver.

Es muss frei von Arsen sein.

Erläuterungen über die Zusammensetzung des officinellen Präparates.

Ueber die Darstellung des Magisterium Bismuthi und seine Zusammensetzung sind viele und umfangreiche Untersuchungen gemacht worden, deren wesentlichstes Resultat in pharmaceutischer Beziehung dahin geht, dass die verschiedenen Modificationen des Verfahrens den Gehalt des Präparates an Wismuthoxyd um nicht viel mehr als 2 Procent abändern, und dass überhaupt in den basisch salpetersauren Wismuthoxydsalzen die Mengen des Wismuthoxyds nur zwischen 76 und 81, also 5 Procent schwanken. So beachtenswerth dieser Unterschied des Oxydgehaltes in chemischer Beziehung, wo es sich um Aufstellung einer Formel handelt, ist, so unwesentlich stellt sich derselbe bei der arzeneilichen Anwendung heraus, da alle die basischen Salze in ihren Eigenschaften, Lösungsverhältnissen u. dgl.

sich sehr ähnlich sind, und sich daher auch in ihren medicinischen Wirkungen, wie dies durch die bisherigen ärztlichen Erfahrungen erwiesen ist, nicht erheblich von einander unterscheiden können. Glaubt man aber auf die kleinen Differenzen im Säure-, Oxyd- und Wassergehalte des Präparates auch in therapeutischer Beziehung einen Werth legen zu sollen, so bleibt es dennoch ein ganz müssiges Bemühen ausmitteln zu wollen, welche von den basischen Verbindungen das wahre Magisterium Bismuthi sei, denn bedingen kleine Abweichungen des Verfahrens ein anderes Mengenverhältniss der Bestandtheile, so haben die Aerzte seit jeher Präparate von wechselnder Zusammensetzung in den Händen gehabt, und das gegenwärtig als echt erkannte Magisterium Bismuthi ist gewiss nicht das Präparat, welchem ausschliesslich die gepriesenen günstigen Erfolge zugeschrieben werden können.

Zur Würdigung der gegebenen Vorschrift mögen folgende Erläuterungen dienen.

und über dessen Bildungsweise. Das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd (BiO_3, $3\,NO_5$) wird durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure dargestellt und es enthält nach Jansen, je nachdem es aus sehr sauren oder weniger sauren Lösungen krystallisirt, entweder 9 oder 12 Aeq. Krystallwasser; der Sauerstoff der Base verhält sich in demselben zum Sauerstoff der Säure wie $3 : 15 = 1 : 5$. Wird dasselbe, gleichgültig ob es krystallisirt oder in der salpetersauren Lösung angewendet wird, mit viel kaltem Wasser zusammengebracht, so fällt ein basisches Salz (zweifach basisch salpetersaures Wismuthoxyd) nieder, in welchem der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie $3 : 5$ verhält, und dessen Formel man durch BiO_3, $3\,NO_5 + 2\,(BiO_3\,3\,HO)$ ausgedrückt hat. Dasselbe galt längere Zeit als das wahre Magisterium Bismuthi; es ändert sich aber, wenn es längere Zeit mit der sauren Flüssigkeit in Berührung ist, oder mit Wasser gewaschen wird, in eine noch basischere Verbindung (dreifach basisch salpetersaures Wismuthoxyd), in welcher der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie $4 : 5$ (nach Becker wie $3 : 4$) sich verhält, und welche von Becker und Jansen als das wahre Magisterium Bismuthi erkannt wird. Diese Verbindung entsteht auch aus dem neutralen Salze, wie weiter unten erörtert werden wird. Sie enthält 79·25 % Wismuthoxyd, während das zweifach basische Salz 76·31 % enthält. Jansen hat jene Verbindung 25 Mal unter verschiedenen Modificationen des Verfahrens dargestellt und bei der Analyse dieser Verbindungen als Minimum 79·14, als Maximum

79·92 Wismuthoxyd, mithin eine Differenz von 0·8% gefunden; das Minimum an Salpetersäure war 14·23, das Maximum 14·98. Wird das zweifach basische Salz statt mit kaltem, mit siedendem Wasser behandelt, so resultirt ein Niederschlag, der, wie Wiggers richtig bemerkte, das dreifach basische Salz mit einer geringen Beimengung des zweifach basischen ist, wofür Becker aber die Formel $6\,BiO_3$ $5\,NO_5 + 9\,HO$ aufstellen zu müssen glaubt. Dasselbe enthält 80·20% Wismuthoxyd und geht beim Auswaschen mit Wasser in ein Salz über, das 79·77% Wismuthoxyd enthält, nach Becker aus $4\,BiO_3$ $3\,NO_5$ $+ 9\,HO$ besteht, aber offenbar wieder nur unreines dreifach basisches Salz ist, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 4 : 5 sich verhält. Bei anhaltendem Waschen aller der erwähnten basischen Niederschläge bleibt eine Verbindung als Endglied zurück, welche 88% Wismuthoxyd enthält, und in der der Sauerstoff der Base zu dem der Säure im Verhältnisse von 6 : 1 steht. Sämmtliche basische Verbindungen entstehen aus dem neutralen Salze dadurch, dass demselben Salpetersäure in immer grösserer Menge entzogen wird, zwischen den einzelnen Salzen selbst bestehen keine scharfen Grenzen, keines zeigt eine grössere Beständigkeit, jedes enthält Einmengungen des vorhergehenden, und sucht man dieses durch Waschen wegzuschaffen, so beginnt die Metamorphose ins folgende. Die grösste Stabilität zeigt noch das dreifach basische Salz, es wird auch bei den verschiedensten Verfahrungsweisen nur im verschiedenen Grade der Reinheit erhalten.

Ist es nach dem bisher Erörterten klar, dass die basischen Verbindungen des salpetersauren Wismuthoxyds sehr leicht in einander übergehen, so unterliegt es auch keinem Zweifel, dass man es kaum in seiner Macht hat, eine bestimmte basische Verbindung darzustellen, welche vollkommen frei von der unmittelbar vorhergehenden oder nachfolgenden ist, dass man aber am leichtesten noch jene Verbindung darstellen könne, die Becker und Jansen für das echte Magisterium Bismuthi erklären; dass aber diese Verbindung seit jeher mehr oder weniger rein in den Apotheken dispensirt worden sein dürfte, ergibt sich einerseits aus Jansen's 25 nach verschiedenen Modificationen dargestellten Präparaten, so wie auch aus Heintz's Versuchen, der aus dem neutralen Salze das basische nach verschiedenen Handgriffen bereitete, und dann die erhaltenen Producte analysirte, er erhielt folgende Resultate.

	BiO_3	NO_5	HO
Der aus dem neutralen Salze durch Auskochen mit wenig Wasser, Filtriren und Pressen erhaltene Niederschlag bestand aus	80·74—80·72	17·09—17·44	2·17—2·21
Der aus kalter Lösung mit wenig Wasser dargestellte, ausgepresste Niederschlag bestand aus	79·40—79·63	17·78—18·29	2·36—2·40
Der aus kalter Lösung mit viel Wasser erhaltene und ausgepresste Niederschlag enthielt	79·92	17·85	2·17
Der aus kalter Lösung durch viel Wasser gefällte und nur einmal gewaschene Niederschlag enthielt	81·92—80·74	15·10—15·34	4·23—4·28
Der kalte, gefällte, lange gewaschene Niederschlag bestand aus	80·29—81·92	15·67	4·04—4·13

Man sieht aus diesen von einem eben so gewandten als genauen Analytiker ausgeführten Bestimmungen, dass die nach demselben Verfahren dargestellten Niederschläge in ihrem Gehalte an Wismuthoxyd nahezu um dieselbe Grösse von einander abweichen, als die nach verschiedenen Verfahren dargestellten Niederschläge untereinander; so beträgt die Differenz an Oxyd in den mit viel Wasser gewaschenen Niederschlägen 1·5%, die Differenz an Oxyd in sämmtlichen untersuchten Niederschlägen 2·5%, die Differenz an Oxyd in dem einen Niederschlage, welcher aus saurer Lösung mit wenig Wasser gefällt und nicht gewaschen wurde, beträgt im Vergleich zu dem einen mit viel Wasser gefällten und lange gewaschenen Niederschlage nur 0·8% und mit dem einen nur einmal gewaschenen Niederschlage 1·3%. Man erkennt, dass in allen diesen Niederschlägen dasselbe basische Salz nur mehr oder minder rein enthalten ist, dass man dasselbe bei jedem Verfahren erhält, dass es von der weiteren Behandlung des Niederschlages abhängt, ob es eine grössere oder geringere Menge eines mehr oder weniger basischen Salzes beigemengt enthalte, endlich dass es keine Vorschrift gibt, nach welcher ein stets gleich zusammengesetztes Präparat erhalten werden könnte.

Verfahren nach den verschiedenen Landespharmacopöen.

Die von der Pharmacopöe gegebene Vorschrift ist neuerdings von Becker empfohlen worden, im Wesentlichsten ist sie die in den älteren Pharmacopöen allgemein aufgenommene, und auch in der Mehrzahl der gegenwärtigen Dispensatorien gültig. Die englische, amerikanische, französische, dänische, russische, schleswig-holsteinische, hannoveranische, kurhessische, bairische Pharmacopöe

enthält dieselbe Bereitungsweise des Magisteriums Bismuthi, nur wird, die russische und französische Pharmacopöe ausgenommen, die Reinigung des Wismuths nicht gefordert. In Russland lässt man das reine Wismuth aus dem unreinen Magisterium Bismuthi durch Reduction mit Kohle darstellen; Frankreich empfiehlt ein zweimaliges Schmelzen des käuflichen Wismuths mit Salpeter. Nach der früheren österreichischen Pharmacopöe wurde, so wie nach den gegenwärtig gesetzlichen Bestimmungen Preussens, Schwedens, Hamburgs, Sachsens und Badens, das Magisterium Bismuthi aus dem neutralen salpetersauren Wismuthoxyd bereitet. Unter diesen schreibt nur Preussen die Reinigung des Wismuths durch Umschmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel vor. Eine Reinigung dieses Metalls hat sich aber deshalb als nothwendig herausgestellt, weil das Magisterium Bismuthi häufig arsenhältig gefunden wurde, und der Arsengehalt nach Lassaignes neueren Untersuchungen $^1/_{600}$ beträgt, somit jedenfalls bedeutender ist, als man geglaubt hatte. Reinigung des Wismuths von Arsen.

Die österreichische neue Vorschrift befiehlt die Reinigung mit Salpeter, und in der That haben vergleichende Versuche gelehrt, dass dieses Verfahren bessere Resultate liefert, als das Umschmelzen mit Schwefel und kohlensauren Alkalien.

Die Reinigung selbst wird in folgender Weise ausgeführt: Man mengt das feingepulverte Wismuth durch Zusammenreiben mit dem Salpeter und trägt nach und nach das innige Gemenge in einen Tiegel von entsprechender Grösse ein, der in gelindem Kohlenfeuer bis zur schwachen Glühhitze gebracht ist; man trage erst dann eine neue Portion der Mischung ein, wenn die frühere abgebrannt und geschmolzen ist. Ist man mit dem Eintragen des Gemisches zu Ende, so wird die Masse unter beständigem Umrühren noch einige Zeit im Flusse erhalten, dann in einem dünnen Strahle in einen Wasserkübel gegossen. Damit hierbei das Metall sich nicht zu einem grösseren Klumpen vereinigen und Schlacken einschliessen könne, lasse man vor dem Eingiessen von einem Gehülfen das Wasser in eine treibende Bewegung versetzen. Auf diese Art wird das Metall am gleichmässigsten gekörnt, und es lässt sich sehr leicht von den Schlacken frei erhalten und reinigen. Beschreibung des von der österr. Pharm. vorgeschriebenen Verfahrens.

Das gereinigte Wismuth wird hierauf in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird am zweckmässigsten in einem Kolben vorgenommen, in dessen Hals man einen Trichter steckt. Man gibt etwa die Hälfte des gekörnten und zur Auflösung bestimmten Wismuths in den Kolben,

giesst die nöthige Menge Salpetersäure zu und lässt die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe werden $4\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure zum Auflösen von 2 Unzen Wismuth ungefähr ausreichen. Nach der stöchiometrischen Berechnung erfordern 2 Unzen Wismuth (Aeq. 208) 5·3 Unzen Salpetersäure von 1·30 spec. Gew. zur Lösung und Bildung eines neutralen Salzes. Trägt man daher $4\frac{1}{2}$ Unzen derselben in den Kolben ein, so kann man sicher sein, dass von den 2 Unzen Metall ein Rückstand ungelöst bleiben werde. Es ist nicht zweckmässig, die ganze Menge des Metalls sogleich mit der Salpetersäure zusammenzubringen, denn lässt man die Säure auf das fein gepulverte Metall einwirken, so erleidet man in Folge der tumultuarischen Gasentwicklung Verlust, und bringt man die Säure mit den groben Stücken des Metalls in Berührung, so wird das letztere, wenn man dem Sättigungspunkt nahe kommt, nicht mehr angegriffen. Man bringt daher die erste Hälfte des Metalls in gröberen Stückchen mit der Säure in Berührung, und nachdem diese gelöst sind, trägt man die zweite Hälfte in kleinen Portionen fein gepulvert in die Säure, deren oxydirende Wirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt wird. Die erreichte Sättigung gibt sich durch einen weissen Niederschlag von der beginnenden Bildung eines basischen Salzes zu erkennen, man erwärmt noch einige Zeit, um die salpetrige Säure zu entfernen, lässt die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen klären und giesst die klare Lösung unmittelbar, ohne sie zu filtriren, in die vorgeschriebene Menge Wasser, welches auf 40—45° erwärmt und durch Umrühren in treibender Bewegung erhalten ist. Nach Becker sind auf 1 Theil wasserfreie und in der Lösung enthaltene Salpetersäure 70 Theile Wasser zur Zersetzung des neutralen Salzes zu verwenden. Von den 4·5 Unzen Salpetersäure bleiben nach der Oxydation des Wismuths nahe 3·5 Unzen unzersetzt, diese enthalten 1·4 Unzen wasserfreie Säure, es wären sonach 98 Unzen Wasser zur Fällung erforderlich, mithin um 46 Unzen weniger, als die Pharmacopöe vorschreibt. Auf die Ausbeute des Präparates hat übrigens diese grössere Menge Wasser ebenso wenig erheblichen Einfluss, als auf seine Zusammensetzung, denn Duflos erhielt bei der Zersetzung von 1 Theil neutralem Salz mit 16, 24, 32, 64 und 128 Gewichtstheilen Wasser nahe gleichviel (45 %) basisches Salz. Die Fällung geschieht mit warmem Wasser, um die Umwandlung des zweifach basischen Salzes in dreifach basisches zu begünstigen, aus demselben Grunde lässt man auch den gebildeten Niederschlag längere Zeit

(24 Stunden), bis vollkommene Klärung erfolgt ist, mit der Flüssigkeit in Berührung und giesst diese beim nachfolgenden Waschen nicht sogleich vollständig ab. Um ein sehr lockeres Präparat zu erhalten, wird das erste Aussüsswasser lauwarm angewendet; ist aber der Niederschlag aufs Filter gebracht, so darf das Auswaschen nur mit kaltem Wasser geschehen, damit nicht dem Niederschlage zu viele Salpetersäure entzogen, und dadurch die Bildung eines noch basischeren Salzes veranlasst werde. Das Trocknen des Niederschlages kann bei gelinder Wärme geschehen, denn Gmelin hat gezeigt, dass das lange bei 100° getrocknete Salz sein Wasser nicht verliert, sondern selbst nach Wochen langem Trocknen selbes (2·92%) zurückhält.

Verfahren von Duflos, von Jansen mit NH_3.

Duflos zersetzt 1 Theil krystallisirtes Salz mit 24 Theilen heissem Wasser und bekommt ein Präparat von nahe demselben Oxydgehalt wie Becker. Jansen reibt 2 Unzen gepulvertes neutrales Salz mit einem Gemisch aus 6 Unzen Wasser und 10 Drachmen Aetzammoniak von 0·960 spec. Gew. zu einem gleichförmigen Brei, erwärmt auf 50—60°, giesst von dem krystallinisch gewordenen Niederschlag die überstehende Lauge ab, spült jenen mit 4 Unzen Wasser in eine Porzellanschale, lässt wieder absetzen, decanthirt die Flüssigkeit, rührt den Niederschlag nochmals mit 4 Unzen Wasser ab, decanthirt abermals und trocknet hierauf bei 50° den Niederschlag in der Porzellanschale. Er gibt an, dass Becker's Operationsweise ganz richtig, die seine aber sicherer, einfacher und ergiebiger sei. Letzteres wird kein Chemiker bezweifeln, gewiss aber auch keiner begreifen, wie mit 8 Unzen Wasser das eingemengte salpetersaure Ammoniak weggewaschen werden könne. Wenn man sich so viel Mühe gibt, ein echtes Magisterium Bismuthi zu bereiten, so sollte man sich auch die Mühe nicht verdriessen lassen, aus demselben Einmengungen fern zu halten, welche jedenfalls in therapeutischer Beziehung beachtenswerther sind, als ein Plus oder Minus von etwa 1% Wismuthoxyd in dem officinellen Präparate.

Eigenschaften des Magisterium Bismuthi.

Das Magisterium Bismuthi stellt ein lockeres, weisses, unter dem Microscope aus prismatischen Nadeln bestehendes Pulver dar, das geschmacklos und in Wasser sehr wenig, unter theilweiser Entziehung von Salpetersäure, löslich ist, in Säuren dagegen sich leicht und ohne Aufbrausen löst; es reagirt schwach sauer, verliert beim Glühen Salpetersäure und verwandelt sich in gelbes Oxyd, am Sonnenlichte gibt man an, werde es geschwärzt, indessen findet

dieses nur in einer schwefelwasserstoffhältigen Atmosphäre und bei silberhältigem Wismuth statt. Dagegen kommt eine gelbliche, graue oder braune Färbung bei einem mit Brunnenwasser gefällten, schlecht getrockneten und nachlässig aufbewahrten Präparate häufig vor.

Kriterien der Reinheit. Das reine Präparat darf beim Digeriren mit Ammoniak keine blaue Lösung geben (Kupfer), mit einer reinen Kalilösung gekocht, darf in der abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoff kein schwarzer, und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure kein weisser Niederschlag (von Blei) entstehen. Eine mit conc. Schwefelsäure bis zum völligen Entweichen der Salpetersäure erwärmte Probe darf im Marsh'schen Apparate keine Arsenflecken liefern. In Salpetersäure muss sich das Präparat leicht und vollständig ohne Aufbrausen (kohlensaures Wismuthoxyd) lösen, und die Lösung darf weder mit Baryt- (Schwefelsäure) noch mit Silberlösungen (Chlor) getrübt werden; endlich darf es mit Alkalien zusammengerieben nicht Ammoniak entwickeln.

Ausfällung des Wismuthoxyds aus der sauren wässerigen Lösung durch NH_3 Häufig pflegt man bei Darstellung dieses Präparates in der Weise zu verfahren, dass man nach der Ausfällung mit Wasser die Lösung bis zur schwach sauren Reaction mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron versetzt. Behandelt man den hierbei erhaltenen Niederschlag weiter, so wie bei Bereitung des Magisterium Bismuthi angegeben ist, so wird auch die Beschaffenheit des Präparates nicht mehr von dem officinellen abweichen, als letzteres bei wiederholten Darstellungen unter sich. Wenn man aber die saure Flüssigkeit bis zum Erscheinen der alkalischen Reaction mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron versetzt, so enthält der Niederschlag bis 84·77 % Wismuthoxyd. Letzteres Verfahren ist unbedingt verwerflich, das erstere kann ganz gut befolgt werden; man erhöht die Ausbeute um 10—12 Procent.

durch Kochsalz. Aus Gewinnsucht pflegt man der sauren Lösung Kochsalz zuzusetzen, wodurch ebenfalls ein Niederschlag von basischem Chlorwismuth entsteht; in einem solchen Falle würde eine Probe des Präparates in Salpetersäure sich erst beim Erwärmen vollständig lösen und mit Silberlösung geprüft einen so reichlichen Niederschlag erzeugen, wie er in einer chlorhältigen Salpetersäure nie auftritt.

Fälschung mit Stärke, Die Verfälschung mit Stärke würde sich beim Kochen einer Probe mit Wasser an der Kleisterbildung und beim Erhitzen auf dem Platinblech durch schwaches Verpuffen und Ausscheiden eines kohligen Rückstandes verrathen.

Beigemengte Kreide oder kohlensaure Magnesia entdeckt man durch Lösen einer Probe in Salpetersäure, Ausfällen des Wismuthoxyds durch Ammoniak und Prüfen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Kleesäure auf Kalk und (falls hierbei ein Niederschlag entstand, in der davon abfiltrirten Flüssigkeit) mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak auf Magnesia. Kreide, kohlensaure Bittererde.

---

121. Bolus Armena.

Armenischer Bolus.

Eine eisenoxydreiche Thonart von der Insel Lemnos (Stalymene) kommt in amorphen, braunrothen, leichten, sich fettig anfühlenden, die Finger abfärbenden Stücken vor, die nach Thon riechen und etwas herbe erdig schmecken. Ins Wasser getaucht, soll er mit Geräusch zerspringen, und mit Säuren übergossen, darf er nicht aufbrausen.

Dieses schon seit Homer's Zeiten gebräuchliche Arzeneimittel kommt von Lemnos in Unzen schweren, zu spindelförmigen Kugeln geformten Stücken, welchen ein Siegel aufgedrückt ist (Terra sigillata) in den Handel. Diese Sorte aber entspricht nicht der von der Pharmacopöe gegebenen Beschreibung, denn die echte lemnische Erde ist derb, im Bruche feinerdig, gelblich grau ins Gelblichbraune ziehend, matt, undurchsichtig, fühlt sich mager an, hängt schwach an der Zunge und zerfällt im Wasser zu einem lockeren Brei, unter Entwicklung von Luftbläschen; sie enthält nach Klapproth's Analyse 66·0 Kieselerde, 14·5 Thonerde, 6·0 Eisenoxyd, 0·25 Kalk, 0·25 Bittererde, 3·5 Natron und 8·5 Wasser. Wesentlich von demselben unterschieden ist das gegenwärtig von den Mineralogen „Bol" genannte Mineral, das sich vorzugsweise im Basalt, seltener im Flötzgebirge findet, wahrscheinlich ein Verwitterungsproduct basaltischer Gesteine ist, und dessen ausgezeichnetste Fundorte Striegau in Schlesien, der Scheibenberg in Sachsen, der Kozower Berg in Böhmen, Siena in Toskana (Terra di Siena) u. s. w. sind; derselbe ist im Bruch muschlig, schwach schimmernd, wird beim Anfühlen und im Striche mehlartig, glänzend, hat blassfleischrothe, isabellgelbe und verschieden

braune Farben, ist in seinen lichteren Abänderungen schwach an den Kanten durchscheinend, fühlt sich fett an, hängt stark an der Zunge, zerfällt im Wasser mit knisterndem Geräusche in kleine Stücke, ohne zu erweichen. Er besteht aus 42 Kieselerde, 20·12 Thonerde, 8·53 Eisenoxyd, 2·01 Magnesia, 2·81 Kalk, 0·5 Kali, 24·0 Wasser. Der Bol von Stolpen ist ein reines Hydrosilicat von Thonerde, der Bol von Säsebühl enthält diese Verbindung gemengt mit Eisenoxydhydrat.

---

122. Bulbus Allii.

Knoblauchzwiebeln.

Die Zwiebel von Allium sativum Linn., einer Pflanze aus der Familie der Liliaceen, wird überall gebaut, ist rundlich, hat eine trockenhäutige weisse Epidermis, ein weisses fleischiges Parenchym, das von einem schleimigen milchartigen Safte strotzt, den sehr bekannten eigenthümlichen starken Geruch und einen süsslich scharfen Geschmack.

Die Knoblauchzwiebeln enthalten ein flüchtiges scharfes Oel, wenig Extractivstoff, Gummi, Holzfaser, Eiweiss, Stärke.

Knoblauchöl. Ainsley berichtet, dass die Hindus durch Auspressen ein Oel bereiten, welches sie innerlich bei Intermittens und Rheuma gebrauchen. Das ätherische Knoblauchöl ist von Th. Wertheim genauer untersucht worden. Er bereitet es durch Destilliren von zerquetschten Knoblauchzwiebeln mit Wasser aus gläsernen Retorten, da in kupfernen Apparaten sich leicht Schwefelkupfer bildet. 100 Pfund Zwiebeln geben 3—4 Unzen rohes Knoblauchöl, das durch Rectification aus einem Kochsalzbade gereiniget wird. Es ist leichter als Wasser (das rohe Oel sinkt im Wasser unter), blassgelb, nach wiederholter Rectification wird es farblos, von intensivem, doch minder widrigem Geruche wie das rohe Oel, zersetzt sich schon bei 140°, also unter seinem bei 150° liegenden Siedepunkte, und entwickelt dabei einen unerträglichen Geruch, gibt an Kalium Schwefel ab und entwickelt zugleich unter Absatz einer organischen Materie, wenig mit blassblauer Flamme brennbares Gas. Selbst nach nochmaligem Rectificiren und Trocknen über Chlorcalcium zeigt es eine wechselnde Zusammensetzung und einen Gehalt an Sauerstoff. Mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid mit einer ammoniakalischen Silberlösung und salpetersaurem Palladiumoxydul (im Ueberschusse zugesetzt) wird es gefällt.

Das rohe Knoblauchöl enthält als Hauptbestandtheil einfach Schwefelallyl C_6H_5S, nebstbei geringe Mengen von Allyloxyd C_6H_5O und einer höheren Schwefelstufe des Radicals. Das rectificirte und mit Kalium behandelte Knob-

lauchöl ist reines einfaches Schwefelallyl. Die Niederschläge, welche mit den genannten Chlormetallen gebildet werden, enthalten die Chlor- und Schwefelverbindungen des Allyls mit den entsprechenden Chlor- und Schwefelmetallen. Das salpetersaure Silberoxyd bildet Schwefelsilber und salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd, das aus dem siedend heissen Gemische beim Erkalten in flachen stark glänzenden Prismen auskrystallisirt, aus welchen Ammoniak das Allyloxyd als ein farbloses wasserhelles Oel von eigenthümlichem widerlichen Geruche freimacht. Wird die Doppelverbindung von Allylquecksilbersulfuret mit Allylquecksilberchlorid in einer Retorte mit Schwefelcyankalium bei 120—130° destillirt, so erhält man als Destillat Schwefelcyanallyl als ein flüchtiges Oel, das im ätherischen Senföl, im Löffelkraut, im Meerrettig, in Alliaria offic., in den Lepidium- und Raphanusarten, in den Kraut und Saamen von Iberis amara, Capsella Bursa pastoris, Sisymbrium off., Matthiola annua u. s. w. theils mit, theils ohne Schwefelallyl enthalten ist. —

Anorganische chemische Bestandtheile

Die anorganischen Bestandtheile der Zwiebel von Allium sativum betragen 0·54 % der frischen Zwiebel, die Asche besteht aus 60·04 % in Wasser löslicher und 39·95 % in Wasser unlöslicher Bestandtheile und zwar aus 12·17 Kohlensäure, 4·82 Schwefelsäure, 2·18 Phosphorsäure, 53·13 Kali, 2·75 Chlornatrium, 5·74 kohlensaurem Kalk, 6·89 kohlensaurer Magnesia, 30·09 phosphorsaurem Kalk, 0·22 Kieselerde.

---

123. Bulbus Colchici.

Zeitlosen-Zwiebel.

Die frische Zwiebel von Colchicum autumnale Linn., einer Pflanze aus der Familie der Melanthaceen, welche bei uns auf Waldwiesen überall vorkommt, ist dicht, fast kugelförmig, auf der einen Seite gewölbt, auf der anderen flach, von einer tiefen Furche, welche die Blüthenknospe aufnimmt, durchzogen, in gelbbraune fast lederartige Häute gehüllt, innen weiss von unangenehmem rettigartigen Geruch und scharfem bitterlich süssen Geschmack.

Die Zwiebel ist zur Blüthezeit der Pflanze zu sammeln und in noch frischem Zustande, von den Häuten und anhängenden Wurzelfasern gereiniget, zu den Präparaten zu verwenden.

Schon Stolze hat bei seiner Analyse des Zwiebelknollens der Zeitlose gefunden, dass der im Frühjahre gesammelte Knollen we-

niger flüchtige Schärfen enthalte, als der im Herbste gesammelte.

Einsammlungszeit. Schroff hat durch sehr sorgfältig und umsichtig angestellte Versuche nachgewiesen, dass nur die Zwiebel einzusammeln ist, welche im Herbste des vorausgegangenen Jahres geblüht hat; die Ausgrabung des Zwiebelknollens selbst muss im Herbste, wenn die Pflanze blüht, also bei uns Ende September und im October geschehen; zu dieser Zeit hat der Knollen, welcher im vorigen Jahre Blüthen trieb, seine vollste Entwicklung erreicht und seine Rückbildung ist erst im Beginnen. Der zu jeder anderen Zeit gesammelte Knollen hat sich viel minder wirksam erwiesen.

Chemische Bestandtheile. Die chemische Analyse der Zeitlose lässt viel zu wünschen übrig; sie enthält eine giftige organische Base, das Colchicin, Fett, aus Oel, Talg und einer flüchtigen Säure bestehend, gelben Farbstoff, Gummi, Stärke. Das Colchicin wird aus den Saamen am vortheilhaftesten durch Ausziehen mit schwefelsäurehältigem Alcohol, Fällen mit Kalkhydrat, Ausziehen des Niederschlages mit Aether oder absolutem Alcohol, Reinigen durch wiederholtes Auflösen und Fällen dargestellt. Es krystallisirt aus der geistig wässerigen Lösung in Nadeln, schmeckt scharf und bitter, löst sich ziemlich leicht in Wasser (Unterschied von Veratrin), ist luftbeständig, seine Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und wirken wie das Colchicin höchst giftig; $^1/_{16}$ Gran erzeugt Erbrechen und Purgiren.

Veränderung beim Aufbewahren. Die Zeitlosenzwiebel verliert beim Aufbewahren durch baldiges Verderben ihre Wirksamkeit; sie lässt sich schwer trocknen und die verschiedenen Vorschläge dieses zu erleichtern, haben sich zum Theil ungenügend, zum Theile vergeblich erwiesen; auch die getrocknete Zwiebel verliert an ihrer Wirksamkeit. Daher schreibt mit Recht die Pharmacopöe die Verarbeitung der frischen Zwiebelknollen vor. Houtton's Angabe, dass durch Ausschneiden der jungen Zwiebelbrut der Knollen sich sehr leicht trocknen lasse, hat sich bei wiederholten Versuchen als unrichtig erwiesen.

Abweichende Vorschriften in den übrigen Pharmacopöen. Die Einsammlungszeit der Colchicumzwiebel wird von den meisten Pharmacopöen nicht näher bestimmt, die preussische stellt es frei, sie im Herbste oder im Frühjahr zu sammeln; die badische bestimmt den Frühling oder Anfang des Sommers, wenn die Saamen reif sind; die hessische und russische die Monate Juni und Juli; die schleswig-holsteinische, hannoveranische und hamburgische bezeichnen den September und October als Einsammlungszeit. Schon Tromsdorff gibt

an, dass nur die saftige scharfschmeckende frische Zwiebel zum Arzneigebrauch auszuwählen sei.

---

† 124. Bulbus Scillae.

Scillazwiebel (Meerzwiebel).

Die Zwiebel von Scilla maritima Linn., einer Pflanze aus der Familie der Liliaceen, welche an den Küsten des südlichen Europas vorkommt, ist faustgross, bauchig eiförmig, aus sich dachziegelig deckenden, rothen oder weissen, trockenen, häutigen, an dem Grunde fleischigen Schalen gebildet, welche den dichten Zwiebelkuchen umgeben.

Sie soll frisch, vom Sande bedeckt, an einem kalten Orte aufbewahrt werden, oder es sind die an der Luft getrockneten brüchigen Schalen in verschlossenen Gläsern zu halten.

Die frische Zwiebel verbreitet auf den Schnittflächen einen scharfen zu Thränen reizenden Dunst, hat einen scharfen ausgezeichnet bitteren Geschmack, ihr Saft erzeugt auf der Haut eine Röthung. In den getrockneten Schalen herrscht der bittere Geschmack vor.

Ueber die chemischen Bestandtheile der Scilla sind wir noch sehr im Unklaren, als wichtigster wird das Scillitin bezeichnet, ein in Wasser und Alcohol löslicher Extractivstoff von dem intensiv bitteren Geschmacke der Meerzwiebel, welchen Blei krystallisirt dargestellt haben will, indem er nach Lebourdais Vorgang den wässerigen Auszug mit Bleizucker ausfällt, filtrirt und kalt mit Thierkohle schüttelt, bis der bittere Geschmack verschwunden ist; die das Scillitin enthaltende Kohle wird von der Flüssigkeit getrennt und dann mit Alcohol ausgezogen, die erhaltene Lösung wird bei 24° verdunstet; man erhält bitter schmeckende biegsame Nadeln; bei Anwendung einer höheren Temperatur zeigen sich die Krystalle nicht.

Chemische Bestandtheile.

Tilloy nennt als Bestandtheile der Meerzwiebel 1. eine harzige sehr scharfe und bittere Substanz, die sich in Alcohol und Aether löst; 2. eine sehr bitter schmeckende gelbe in Wasser und Alcohol lösliche Substanz; 3. ein in Aether, nicht in Alcohol lösliches Fett; 4. schleimige Substanz und Zucker; 5. citronensauren Kalk. Nach Wittstein enthalten die Meerzwiebeln Gummi, einen nicht flüchtigen bitteren und einen scharfen Stoff, etwas Wachs, fettes Oel und Harz.

In dem Parenchym finden sich ganze Krystallbündel aus citronensaurem (Vogel), weinsaurem (Gmelin), oxalsaurem (Schroff) Kalk bestehend. Eisenchlorid färbt die wässerige Abkochung der Scilla tief purpurblau. Alkalien erhöhen die blassgelbe Färbung des Auszuges.

Die wirksamsten Bestandtheile der Meerzwiebel sind besonders in den auf die äusseren trockenen Schuppen zunächst folgenden saftigen Schalen enthalten, die innersten Schalen schmecken bloss schleimig. Im Handel kommt eine rothe und weisse Scilla vor; die Franzosen nennen die rothe Sorte Scille mâle, Scille d'Espagne, die weisse Scilla femme, Scille d'Italie; die trockenen Schalen ziehen leicht Feuchtigkeit an und schimmeln dann.

Bestimmungen der verschiedenen Pharmacopöen.

Nach den Vorschriften der meisten Dispensatorien werden die Schalen getrocknet angewendet, nur die Londoner und die bairische Pharmacopöe fordern die frische Scilla, die badische lässt die getrockneten Schalen und die frische Zwiebel vorräthig halten, die preussische und viele andere Pharmacopöen lassen es völlig unbesimmt, ob die Scilla frisch oder getrocknet für den ärztlichen Gebrauch vorräthig zu halten sei.

Die leichten saft- und geschmacklosen dünnhäutigen schwarz oder braun gewordenen Schalen sind zurück zu weisen.

---

125. Butyrum Cacao.

Cacaobutter.

Oleum Cacao unguinosum.

℞

Cacaosaamen . . . . . *nach Belieben,*

nachdem sie schwach geröstet, geschält und gereiniget sind, zerreibe sie in einem angewärmten eisernen Mörser, bis sich ein zarter Brei gebildet hat, der in Säckchen von weissem Filtrirpapier oder dichterer Leinwand eingeschlossen zwischen den erwärmten Platten einer Presse sehr stark ausgedrückt wird. Das bei gelinder Wärme geschmolzene und durch weisses Filtrirpapier filtrirte Oel giesse in papierne oder verzinnte eiserne Kapseln und nachdem es erstarrt ist, bewahre es an einem kühleren Orte auf.

Die Cacaobohnen enthalten nach Lampadius bis 53 % Fett, welches nach Specht's und Gössmann's neuesten Untersuchungen vorzüglich aus Stearin, wenig Olein und Palmitin besteht. Durch Ausziehen mit Aether lässt sich das Fett vollständig gewinnen, bei dem gewöhnlichen Verfahren erhält man aber meist nur über die Hälfte. Das durch Auskochen der geschälten Bohnen erhaltene Fett wird leichter ranzig, man zieht daher allgemein das auch von der Pharmacopöe empfohlene Auspressen vor. Dieses geschieht mit der Modification, dass man die Bohnen mit dem 6—10fachen ihres Gewichtes von kochendem Wasser zu einem Brei anrührt und zwischen erwärmten Platten auspresst; der Rückstand wird nochmals auf gleiche Art behandelt. Sehr vortheilhaft sind die hohlen Pressplatten, die sich während dem Pressen fort und fort erhitzen lassen. Das Cacaofett schmiltzt bei 30 °, die Temperatur, bei der das Pressen ausgeführt wird, muss jedenfalls höher sein. Das ausgepresste Fett enthält mechanische Unreinigkeiten, man lässt es durch gelindes Erwärmen, wobei das Fett flüssig erhalten wird, klären und filtrirt es dann in einem Trichter von verzinntem Eisenblech, der mit einer doppelten einen Zwischenraum von 10 Linien bildenden Wandung versehen ist und von dessen äusserer Wandung in der Nähe des Halses ein am Ende geschlossenes Rohr schief abläuft, durch welches mittelst eines Weingeistlämpchens das in den Zwischenraum gegebene Wasser stets warm erhalten werden kann. Das durch das Schmelzen sehr dünnflüssig gewordene Fett filtrirt in einem solchen Trichter (vergl. dessen Abbildung bei Linimentum saponato camphoratum) sehr leicht, nur muss sowohl das Papier als das Fett trocken sein. War beim Pressen Wasser angewendet worden, so muss man dieses früher vollkommen entfernen. Gewinnungsweisen.

Das Cacaofett schmilzt bei 30 und erstarrt bei 24 ° C., es ist weiss- oder wachsgelb, brüchig, von mildem Geschmacke und schwachem Cacaogeruche, löst sich in Aether und Terpentinöl und hat den grossen Vortheil von allen Fettarten, dass es am wenigsten leicht ranzig wird. Alte Cacaobutter wird blässer. Ihre Echtheit erkennt man an der Festigkeit, denn sie ist härter als Rindertalg; ferner an dem gleichförmigen reinen Bruche, an dem eigenthümlichen Geruche, an ihrer vollkommenen Löslichkeit in kaltem Aether (Wachs löst sich in kaltem Aether unvollkommen, ebenso Rindermark und Talg), endlich daran, dass sie sich nicht so schmierig anfühlen lässt, die Finger nicht beschmutzt, aber zwischen denselben bald in ein Eigenschaften.

gleichartiges Oel zerfliesst. Die Verseifung der Cacaobutter findet höchst langsam statt.

---

126. Butyrum recens.

Frische Butter.

Das gut verarbeitete frische serumlose ungesalzene und ungefärbte Fett aus der abgerahmten Kuhmilch.

Soll geruchlos und von mildem Geschmacke sein.

Die gewöhnliche Butter enthält nebst den Fetten, welche die Hauptmasse ausmachen, mechanisch eingeschlossene Buttermilch, die $^1/_6$ ihres Gewichtes und auch darüber beträgt, nebst etwas Casein, letzteres, glaubt man, veranlasst das schnelle Ranzigwerden der Butter. Chalambel hat daher empfohlen, um das Casein zu entfernen, der abgerahmten Milch beim Buttern etwas Kalkmilch zuzusetzen, die Flüssigkeit, bevor die Butter zu einem Klumpen zusammen gegangen ist, durch Decanthiren abzuscheiden und dann die Butter mit reinem Wasser zu waschen. Indess dürfte dadurch kaum der beabsichtigte Zweck besser als bei dem gewöhnlichen Verfahren erreicht werden. Das Butyrin ist es, welches vor allen anderen Fetten der Butter am leichtesten ranzig wird.

Die Fette der Butter sind nach Heintz's neuesten Untersuchungen Elain, Butin, Stearin, Palmitin, Myristin, Caprin, Caprylin, Capronin und Butyrin, die vier letztgenannten Fette bilden zusammen eine ölige Masse, welche gleichfalls Butyrin genannt wird. Man scheidet dieses Butyrin von den festen Fetten durch tagelanges Stehenlassen der geschmolzenen Butter in einer Temperatur von 19°, es scheiden sich hierbei weisse feste körnige Krystalle von den nicht flüchtigen fetten Säuren ab, die von dem gelben flüssigen Fette umgeben sind, man filtrirt dieses und zieht es mit absolutem Alcohol bei 19° aus, die alcoholische Lösung wird vom ungelöst gebliebenen Elain getrennt und der Alcohol abdestillirt, die Menge des rückbleibenden Butyrins beträgt nicht über 21 %.

Die in der Butter enthaltene Oelsäure ist nicht, wie Bromeis glauben machte, eine besondere, sondern mit der gewöhnlichen Oel-

säure identisch; die nicht flüchtigen festen fetten Säuren sind so wie die flüchtigen nach der allgemeinen Formel X $(C_{4n}H_{4n})O_4$ zusammengesetzt. Die von Heintz aufgefundene Butinsäure $C_{40}H_{40}O_4$ bedarf noch einer genaueren Prüfung. Die festen fetten Säuren betragen nach Bromeis 68 %, das Elain 30 %. Indess wechselt die Zusammensetzung der Butter. Braconnot fand in der gelben weichen Sommerbutter der Vogesen 60 % gelbes ölartiges, riechendes, und 20 % festes Fett, das bei 57·5° schmolz. Die weisse harte Winterbutter dagegen enthielt auf 35 % Oel 65 % festes Fett. Lerch fand statt Butter- und Capronsäure in mancher Butter Vaccinsäure. Man kennt die Umstände nicht, unter welchen diese Säure in der Butter auftritt. Kochender Alcohol von 0·822 spec. Gew. löst 3·46 % Butter auf. Alkalien verseifen dieselbe sehr leicht.

Das beste Mittel, die Butter längere Zeit vor dem Ranzigwerden zu bewahren, ist das Ausschmelzen der frisch geschlagenen Butter in einem hohen Gefässe bei ungefähr 60°, Abgiessen des geschmolzenen Fettes, Filtriren und Waschen desselben mit heissem, darauf Uebergiessen der gewaschenen Butter mit eiskaltem Wasser, damit sie ihre ursprüngliche Consistenz wieder erlange.

---

127. Calcaria carbonica cruda.

Gemeine kohlensaure Kalkerde.

***Creta alba* (Weisse Kreide).**

Es werde eine sehr weisse ausgewählt, die keine zu grosse Menge von Kiesel- und Thonerde beigemengt enthält.

Varietäten des koh'ensauren Kalkes.

Für den pharmaceutischen Gebrauch eignet sich nur die feinerdige Varietät des kohlensauren Kalks, weil sie sich am besten in den Zustand feiner Vertheilung bringen lässt und sich rasch selbst in sehr verdünnten Säuren löst. Bei der microscopischen Untersuchung erkennt man in derselben noch die Schalen und Gehäuse von Infusorien (Polythalamien Foraminiferen etc.), häufig auch Sandkörner u. dgl. In den Klumpen und Blöcken, wie sie im Handel als Kreide vorkommen, findet man zuweilen noch Knollen von Feuerstein. Die accessorischen Bestandtheile der Kreide sind Thon, koh-

Beimengungen.

lensaures Eisenoxydul, Bittererde, Alkalien, insbesondere Natron und bituminöse Substanzen. Der Thon beträgt bis 2 und selbst mehrere Procente, die Talkerde überschreitet in der Regel kaum 0·5—0·1 %, beim Auflösen der Kreide in verdünnten Säuren veranlasst die bituminöse Substanz die Bildung eines zähen von den Gasblasen schwer durchbrechbaren Schaumes, und auch der fremdartige widerliche Geruch, welcher der aus Kreide entwickelten Kohlensäure anhaftet, wird durch die organische Substanz bedingt. Der Thon und Quarz, welche die constantesten Beimengungen der Kreide sind, bilden den in Säuren ungelösten Rückstand. Wittstein fand in einer weissen Kreide aus der Champagne 97·6 kohlensauren Kalk, 0·468 kohlensaure Magnesia, 1·1 Kieselerde, 0·55 Thonerde, Eisen, Manganoxyduloxyd, Schwefel- und Phosphorsäure, 0·13 organische Materien.

Die reinsten Varietäten des kohlensauren Kalkes sind der Kalkspath (isländischer Doppelspath), der Arragonit und der weisse Marmor, diesen benützt man vorzüglich zur Darstellung eines reinen Aetzkalkes und der Kalkpräparate überhaupt; für arzneiliche Zwecke eignet er sich wegen seiner dichten körnig krystallinischen Structur weniger. Ueberhaupt benützt man auch die Kreide nur zur Darstellung von äusserlichen Arzneimitteln, für den innerlichen Gebrauch zieht man die Muschelschalen und Krebssteine vor (vergl. Conchae praeparatae und Lapides cancrorum).

Eigenschaften. Der kohlensaure Kalk ist im Wasser fast unlöslich, geschmack- und geruchlos, reagirt angefeuchtet auf Lackmuspapier gebracht kaum merklich alkalisch, in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen ist der kohlensaure Kalk etwas löslich. Kohlensäurehältiges Wasser nimmt den kohlensauren Kalk reichlich auf, diese Auflösung von Kalk in Kohlensäure hältigem Wasser ist in neuerer Zeit Gegenstand arzeneilicher Anwendung geworden, besonders in England, wo es als Carara Water carbonated oder aerated lime Water verkauft wird. Die Auflösung des Kalkes in kohlensäurehältigem Wasser wird am leichtesten in der Weise erhalten, dass man zuerst reines Wasser mit Kohlensäure sättiget und dann unter stetem Einleiten von Kohlensäure Kalkwasser in kleinen Partien zusetzt, bis eine Trübung entsteht; ist diese bei weiterem Einleiten von Kohlensäure verschwunden, so setzt man neuerdings Kalkwasser zu, bis man das gewünschte Quantum von Flüssigkeit erhalten hat, welche sich in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte sehr gut hält. Lassaigne fand in der Lösung auf 1 Aeq. Kalk 6 Aeq. Kohlensäure und 1 Theil

kohlensaurer Kalk erfordert bei 10°, 136 Theile mit Kohlensäure gesättigtes Wasser zur Lösung. — In der Glühhitze verliert der kohlensaure Kalk, besonders leicht in einer Atmosphäre, welche Wasserdampf enthält, die Kohlensäure. Der kohlensaure Kalk ist ein wesentlicher Bestandtheil des thierischen Organismus, und zwar findet er sich in den niederen Thieren in vorwiegender Menge, die höheren Thiere enthalten nebst viel phosphorsaurem Kalk wenig des kohlensauren Salzes. Im Harne der Pflanzenfresser und solcher Thiere, die viel organischsaure Salze geniessen, kommt kohlensaurer Kalk häufig, im Menschenharne nur ausnahmsweise vor. Dagegen findet er sich in der Concretionen des Gefässsystemes in den Speichel- und Gallensteinen, in der Substanz, welche beim grauen Staare die Linse umgibt und trübe macht u. s. w.

Vorkommen in den thierischen Organismen.

---

128. Calcaria carbonica depurata.

Gereinigte kohlensaure Kalkerde.

***Creta depurata* (Geschlemmte Kreide).**

℞

Gepulverte gemeine kohlensaure Kalkerde *in beliebiger Menge*
werde mit *der nöthigen Menge*
heissem Brunnenwasser
gemischt und zum Absetzen der Kreide eine Stunde stehen gelassen.

Ist das Wasser abgegossen, so wird dieselbe Operation zwei bis dreimal wiederholt, endlich die Kreide abgeschlemmt, damit sie von den sandigen Theilchen befreit werde und getrocknet.

Sie sei ein schneeweissses sehr feines geschmackloses Pulver.

Verfahren

Wird fein gepulverte Kreide mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerührt, so setzen sich bei der nachfolgenden Ruhe die specifisch schwersten Theilchen am Boden des Gefässes ab und obenauf sammelt sich das zarte Kreidepulver an, die feinsten mechanischen Verunreinigungen, Staub u. dgl., bleiben im Wasser suspendirt und werden damit beim Abgiessen entfernt, besonders wenn man das Kreidepulver wiederholt mit Wasser anrührt und sich absetzen lässt. Die groben und sandigen Theilchen werden durchs Schlemmen

beseitiget. Man rührt das abgewaschene Pulver in einem mehr hohen als weiten Becherglase mit Wasser auf und giesst die milchige Trübung mit der Vorsicht ab, dass man den schweren am Boden liegenden Satz zurückhält, der jeweilige Rückstand wird immer wieder mit Wasser aufgerührt, die entstandene Milch wieder abgegossen und auf diese Weise so lange fortgefahren, bis der Bodensatz nur mehr aus schnell sich absetzenden Theilchen besteht, die sich nicht mehr leicht im Wasser suspendiren lassen, sondern sogleich zu Boden sinken; sämmtliche Schlemmwässer werden vereinigt, man lässt die Kreide absetzen, decanthirt das überstehende Wasser und bringt den rückständigen Schlamm auf ein mit weissem Filtrirpapier bedecktes Colirtuch zum Abtrocknen. Selbstverständlich wird das Waschen und Schlämmen in einem engen hohen Glase am besten ausgeführt.

Eine Beimengung von Gyps lässt sich an dem in verdünnter Salzsäure ungelösten Rückstande leicht erkennen.

---

129. Calcaria caustica.

Aetzkalk.

Calx viva. Calcium oxydatum.

Er sei weiss, erwärme sich nach dem Bespritzen mit Wasser und zerfalle dabei in ein weisses Pulver.

Der frischgebrannte Kalk werde in sehr gut verschlossenen Gefässen bewahrt; mit fremdartigen Substanzen zu stark verunreinigter ist zurück zu weisen.

Für den pharmaceutischen Gebrauch ist der im Handel vorkommende Wienerkalk vollkommen geeignet; sehr reinen Kalk erhält man durch starkes und anhaltendes Ausglühen von weissem Marmor in einem gut ziehenden Windofen.

Je reiner der Kalk von fremden Einmengungen, insbesondere von Thon-, Eisen- und Manganoxyd ist, eine desto reinere weisse Farbe hat derselbe; der gewöhnliche aus Kalksteinen dargestellte Kalk ist, besonders auf der Oberfläche, graugelb, er enthält immer Thon, Eisenoxyd, Magnesia, Alkali, Spuren von Chlormetallen, phosphors. und schwefels. Salzen, zum Theile aus der Asche des Brennmateriales

herrührend. Der in technischer Beziehung und insbesondere für die Luftmörtel-Bereitung wichtige Unterschied in fetten und mageren Kalk hat bei dessen Verwendung zu chemischen Präparaten zwar weniger Bedeutung, denn aus Marmor gebrannter Kalk ist ungeachtet seiner Reinheit auch magerer Kalk, d. h. er schwillt beim Löschen nicht so stark an und liefert einen weniger zähen Brei, demungeachtet kann dieser Unterschied doch zur Beurtheilung der Reinheit des aus Kalksteinen gewonnenen Aetzkalkes benützt werden, weil beim Löschen mit Wasser ein desto zäherer fetterer Brei erhalten wird, je reiner der Kalk ist und ein Gehalt von 10 % Beimengungen einen Kalk schon merklich mager macht. Ein für chemische Präparate anwendbarer Kalk soll mit dem dreifachen seines Gewichtes Wasser übergossen einen speckigen Brei liefern, der das $3\frac{1}{2}$fache Volumen von dem des ungelöschten Kalkes beträgt. Fetter, magerer Kalk.

Der Aetzkalk zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an, es wird dadurch luftzerfallener Kalk gebildet, der, wenn die Umwandlung vollständig erfolgt ist, aus gleichen Aequivalenten Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk besteht. Der Aetzkalk muss daher in gut verschlossenen Gefässen und in grösseren Stücken, welche der Einwirkung der Luft länger widerstehen, aufbewahrt werden. Ueber die Eigenschaften des Kalkes u. s. w. vergl. Aqua Calcis pag. 329. Verhalten an der Luft.

Sowohl die qualitative Erkennung als die quantitative Bestimmung der Kalkerde wird mittelst einer Lösung von Kleesäure am besten vorgenommen, die kleesaure Kalkerde ist in Essigsäure unlöslich und unterscheidet sich dadurch von der in Essigsäure löslichen basisch phosphorsauren Kalkerde. Die Flüssigkeit, in die man mit Kleesäure reagirt, muss durch Ammoniak neutralisirt werden und bei Anwesenheit von Magnesia ist die Fällung dieser Base durch einen Zusatz von Chlorammonium zu verhüten, welches die kleesaure Magnesia in der Flüssigkeit gelöst erhält.

130. Calcaria chlorata.

Chlorkalk.

Calcaria oxymuriatica. Calcaria hypochlorosa.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es sei ein weisses nach Chlor riechendes Pulver von schrumpfendem bitterem Geschmacke, das langsam Feuchtigkeit anzieht und im Wasser zum Theile löslich ist.

Er werde in gut verschlossenen Glasgefässen, vor dem Lichte geschützt, aufbewahrt.

Bestandtheile des Bleichkalks und dessen fabriksmässige Erzeugung.

Der Chlor- oder Bleichkalk ist ein Gemenge von unterchlorigsaurem und etwas chlorsaurem Kalk, von Chlorcalcium und überschüssigem Kalkhydrat; er wird grösstentheils als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation erzeugt, indem man Chlorgas bei niederer (höchstens 18°) Temperatur über trockenes pulvriges Kalkhydrat treten lässt, so lange noch Absorption stattfindet. 2 Aeq. Kalkhydrat geben mit 2 Aequivalenten Chlorgas 1 Aeq. unterchlorigs. Kalk, 1 Aeq Chlorcalcium und 2 Aeq. Wasser. $2\,(CaOHO) + 2\,Cl = CaO,ClO + CaCl + 2$ Aeq., wirkt höhere Temperatur ein, so bildet sich aus dem unterchlorigsauren Kalk chlorsaures Salz.

Der wirksamste Bestandtheil des Gemenges ist der unterchlorigsaure Kalk. Dessen Bildung wird zunächst begünstiget von der Beschaffenheit des Kalkhydrates. Nach Graham's Versuchen absorbirt bei 100° getrocknetes Kalkhydrat wenig Chlorgas, dagegen das ohne Anwendung von Wärme getrocknete Hydrat im günstigsten Zustande für die Darstellung des Chlorkalkes sich befindet, denn es absorbirt das Chlorgas eben so gut wie angefeuchtetes Hydrat und liefert ein beständigeres Produkt, als das aus feuchtem Kalkhydrate dargestellte ist. Das Chlorgas darf nicht in zu reichlicher Menge auf das Kalkhydrat einwirken, indem sonst in Folge der raschen Absorption sich die Masse stärker erhitzt und dadurch zur Bildung von chlorsaurem Kalke Anlass gegeben ist. In dem fabriksmässig erzeugten Chlorkalke ist nie die theoretisch berechnete Menge an wirksamem Chlor (48·9 %), sondern stets überschüssiges Kalkhydrat enthalten. Es erfolgt nämlich die Sättigung des letzteren mit Chlor nie vollständig, ferner lässt sich die Bildung von chlorsaurem Kalk nicht ganz vermeiden, endlich verschlechtert sich der Chlorkalk während des Liegens an der Luft, weil

die Kohlensäure aus demselben Chlor frei macht, überdies liegt die möglichste Sättigung des Kalkhydrates mit Chlor gar nicht in der Absicht des Fabrikanten, weil mit überschüssigem Kalkhydrat gemengter Chlorkalk sich weniger leicht zersetzt.

Eigenschaften

Frisch bereiteter Chlorkalk enthält höchstens 30 % bleichendes Chlorgas, er stellt ein weisses etwas zusammenbackendes Pulver von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure dar, rührt sich mit Wasser zu einem zarten Brei an und reagirt alkalisch. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich an feuchten Orten, und bei Zutritt der Luft entwickelt er Chlorgas, indem durch die Kohlensäure der Luft unterchlorige Säure frei gemacht wird. Aber selbst in den best verschlossenen Glasgefässen bewahrt, verliert er allmälig an seiner Wirksamkeit, wahrscheinlich in Folge seiner Umwandlung in chlorsauren Kalk und Chlorcalium. Wird Chlorkalk mit Säuren zersetzt, so entwickelt sich nicht unter allen Umständen unterchlorige Säure, sondern, wenn die Säure im Ueberschusse zugesetzt wurde, Chlorgas, weil diese zersetzend auf das Chlorcalcium einwirkt und unter Wasserzersetzung Calciumoxyd und Salzsäure bildet, letztere und die unterchlorige Säure aber bilden Wasser und geben Chlor $HCl + ClO = 2\,Cl + HO$, welches sonach sowol aus der unterchlorigen Säure, als aus dem Chlorcalcium frei wird.

Der Chlorkalk kommt im Handel in sehr verschiedenem Grade der Güte vor, diese lässt sich aber nicht so leicht aus der einen oder anderen physikalischen Eigenschaft oder qualitativen Reaction, sondern nur nach einer quantitativen Bestimmung des Chlorgehaltes mit Zuverlässigkeit beurtheilen.

Prüfung des Chlorkalkes.

Im Allgemeinen soll guter Kalk sich trocken anfühlen, weiss von Farbe (nicht grau von Thongehalte) sein, stark chlorartig riechen, in Wasser sich in ziemlicher Menge lösen, die Lösung soll Farbstoffe rasch zerstören. Der in Wasser ungelöste Rückstand soll mit Salzsäure übergossen sich fast vollständig lösen, ein Rückstand deutet auf Thongehalt.

Chlorimetrie.

Die genaue Ausmittlung des im Chlorkalk enthaltenen wirksamen Chlors geschieht durch die Chlorimetrie. Alle chlorimetrischen Methoden basiren sich auf die oxydirende Wirkung des Chlors. Man ermittelt die Menge des wirksamen Chlors in den Bleichverbindungen, entweder in der Art, dass man zu einer abgewogenen Menge der Bleichverbindung so lange von einer gleichfalls gewogenen oxydirbaren Substanz zusetzt, als noch Oxydation erfolgt, oder dass man gerade auf entgegengesetzte Art verfährt und zu einer bestimmten Menge der oxydirbaren Substanz so lange von der Bleichverbindung zusetzt, bis diese keine wei-

tere Zersetzung mehr erfährt. In beiden Fällen findet man durch Rechnung aus der Menge der verbrauchten Substanzen die Menge des wirksamen Chlors. Man hat das erstere Verfahren das directe, das letztere das indirecte genannt; dieses wird wegen der wenigeren Uebelstände, die es mit sich bringt, dem ersteren meist vorgezogen. Unter den verschiedenen Substanzen, die vorgeschlagen wurden, um darauf die oxydirende Wirkung der Bleichverbindungen üben zu lassen, empfehlen sich wegen der Leichtigkeit, mit der sie rein dargestellt werden können, der Eisenvitriol, das gelbe Blutlaugensalz und

Bereitung des Eisenvitriols,

die arsenige Säure. Ersterer wird durch Auflösen von rostfreiem Clavierseitendrath in verdünnter Schwefelsäure erhalten, man filtrirt die frisch bereitete möglichst concentrirte heisse Lösung in eine sehr starken Alcohol enthaltende Flasche, sammelt das ausgefällte Krystallpulver auf einem Filter, presst es zwischen Papier stark aus, befreit es durch Trocknen an der Luft von seinem hygroscopischen Wasser und bewahrt das Pulver in gut verschlossenen Gefässen, es besteht aus $FeO\ SO_3 + 7$ aq. Aequiv. = 139.

des Blutlaugensalzes,

Das Blutlaugensalz muss frei von fremden Salzen, insbesondere von schwefelsaurem Kali sein, daher durch Umkrystallisiren gereinigt werden, die

der arsenigen Säure.

arsenige Säure wird durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure und Waschen der Krystalle mit kaltem Wasser gereinigt. Den Eisenvitriol und das Blutlaugensalz löst man in Wasser und säuert die erhaltene Lösung an, die arsenige Säure dagegen löst man in mit dem 3—4fachen Volumen Wassers verdünnter heisser Salzsäure. Sämmtliche Lösungen werden bis zu einem Litre mit Wasser verdünnt.

Von diesen Substanzen sowohl, wie von den Bleichverbindungen wiegt man solche Mengen zur Lösung ab, welche sich auf die Aequivalentgewichte basiren und bereitet daraus Lösungen, deren Volumen gleichfalls Aequivalenten entspricht. Eine ganz leichte Rechnung ergibt dann die Procente an Chlor.

Bereitung der Bleichkalklösung.

Von dem zu prüfenden Chlorkalk bereitet man sich zunächst eine Mischung von mittlerem Werthe, d. h. man nimmt von verschiedenen Schichten und Stellen, insbesondere von der Oberfläche, den Seiten, dem Boden und der Mitte kleine Mengen und reibt dieselben innig zusammen. Von dieser Mischung wiegt man sich 35·4 Grammen ab. (Ist aber der Chlorkalk sehr stark, so nimmt man die Hälfte, ist er sehr schwach, die doppelte Gewichtsmenge, in ersterem Falle müssen dann die gefundenen Procente mit 2 multiplicirt, in letzterem dagegen mit 2 dividirt werden.) Die Auflösung wird in der Art bereitet, dass die abgewogene Menge in einem Porzellan- oder Glasmörser zu einem Pulver zerrieben, dann durch allmäligen Zusatz von Wasser zu einer dünnen Milch angerührt wird, diese bringt man sorgfältig in das Litremass, welches man mit dem Spülwasser des Mörsers genau anfüllt. In dem wohlbedeckten Litremass schüttelt man die Mischung gut durch und lässt sie hierauf absetzen und klären. 1 Litre = 1000 CC der Flüssigkeit enthält 35·4 (oder die Hälfte oder das Doppelte) Gewichtstheile Chlorkalk, 35·4 ist aber auch das Aequivalent des Chlors.

Titrirung der Lösung des Eisenvitriols,

Auch die Lösungen der Substanzen, auf welche das Chlor wirkt, werden nach Aequivalenten titrirt. Da 1 Aeq. Chlor 2 Aeq. Eisenoxydul in Eisenoxyd überführt, so müssen 2 Aequivalente Eisenvitriol (also 278 Gwthle.) zu

einem Litre Normalflüssigkeit gelöst werden; gleiches gilt für das gelbe Blutlaugensalz, denn die Reaction des Chlors auf diese Verbindung besteht darin, dass 1 Aeq. Chlor unter Bildung von 1 Aeq. Chlorkalium aus 2 Aeq. Kalium-Eisencyanür 1 Aeq. Kalium-Eisencyanid bildet $2\,(2KCy + FeCy) + Cl = KCl + 3\,KCy + Fe_2Cy_3$. Es müssen also auch von dieser Verbindung auf 1 Litre Lösung 2 Aeq. = 422·8 Gwthle. abgewogen werden. des Blutlaugensalzes.

Von der arsenigen Säure dagegen wird nur ½ Aeq. (= 49·4 Gwthle.) zur Bereitung der Normallösung benützt, weil 1 Aeq. arseniger Säure (= 99 Gwthle.) zur Verwandlung in Arsensäure 2 Aeq. Chlor erfordert, sonach einem halben Aequivalente arseniger Säure 1 Aeq. Chlor entspricht. der arsenigen Säure.

Löst man 27·8 Grammen Eisenvitriol, 42·28 gelbes Blutlaugensalz, 4·95 Grammen arsenige Säure zu einem Litre Flüssigkeit auf, so entsprechen 100 CC dieser Lösungen 0·354 Grammen Chlor. Enthielte der Chlorkalk 100 Procente Chlor, oder, was dasselbe ist, hätte man statt demselben 35·4 Grammen reines Chlor zu 1000 CC Flüssigkeit gelöst, so würden 10 CC dieser Flüssigkeit gerade ausreichen, um 100 CC der Normallösung vom Eisenvitriol, Blutlaugensalz oder arseniger Säure in die angeführten höheren Verbindungen überzuführen. Da aber der Chlorkalk in der Wirklichkeit weniger Chlor enthält, so werden nicht 10 CC, sondern mehr CC erforderlich sein, um dasselbe zu leisten, und die Cubikcentimeter der Chlorkalklösung, welche verbraucht wurden, um das in 100 CC enthaltene Eisenoxydul in Oxyd oder das Eisencyanür in Eisencyanid oder die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, werden gerade auf 0·354 Grammen Chlor enthalten. Die verbrauchten Cubikcentimeter Chlorkalklösung leisten sonach dasselbe, was 10 CC einer aus reinem Chlor bereiteten Lösung geleistet haben würden; man hat daher, um die Procente wirksamen Chlors im Chlorkalk zu finden, nur die Proportion anzusetzen: die verbrauchten Cubikcentimeter Chlorkalklösung (CC) verhalten sich zu $10 = 100 : X$ und $X = \frac{1000}{CC}$ wenn für CC die verbrauchten Cubikcentimeter Chlorkalklösung gesetzt werden, oder, kurz ausgedrückt: man dividire die Zahl 1000 durch die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chlorkalk, um die Procente an wirksamem Chlor als Quotienten zu erhalten. Berechnung aus den verbrauchten Mengen der Chlorkalklösung.

Die Bestimmung selbst wird in folgender Weise vorgenommen: man misst 100 CC von einer der genannten Normallösungen mit möglichster Genauigkeit in ein Becherglas ab und spült das Massgefäss mit destillirtem Wasser in dasselbe nach, den Inhalt des Becherglases versetzt man durch Umrühren mit einem dünnen Glasstabe in eine rotirende Bewegung und fügt dann aus der bis zum Nullpunkt gefüllten Burette Tropfen für Tropfen der klaren Chlorkalklösung zu. Um den Moment zu bemerken, in welchem das Chlor nicht mehr von der Normallösung gebunden wird, hat man verschiedene Hilfsmittel. Wendet man arsenige Säure als Reagensflüssigkeit an, so setzt man derselben einen Tropfen Indigolösung zu, und um die Farbennüance besser beurtheilen zu können, stellt man das Becherglas auf ein Blatt weisses Papier Den Moment, wo freies Chlor in der Flüssigkeit vorhanden ist, bezeichnet die Entfärbung des Indigos und somit das Farbloswerden der Flüssigkeit. Ist die Normallösung mit Blutlaugensalz oder Eisenvitriol bereitet, so wählt man an der Ausführliche Beschreibung des Verfahrens

Stelle des Indigos für ersteres eine Lösung von Eisenchlorid, bei letzterem die Auflösung des rothen Blutlaugensalzes. Man spritzt Tropfen dieser Lösungen auf eine Glas- oder Porzellanplatte, taucht nach jedesmaligem Zusatz von Chlorkalk die Spitze eines dünnen Glasstabes zuerst in die Normallösung, dann berührt man damit einen der aufgespritzten Tropfen; so lange die Lösung des Eisenchlorids oder des rothen Blutlaugensalzes sich blau färbt, fehlt es noch an Chlor, denn es ist noch in dem einen Falle gelbes Blutlaugensalz, im andern Eisenoxydul in der Normallösung enthalten, erst von dem Momente an, wo die aufgespritzten Tropfen sich braun färben, ist freies Chlor vorhanden und man muss mit dem Zusatz von Chlorkalk innehalten. Das Eintreten der braunen Färbung gibt sonach den Anhaltspunkt für die Beendigung der Reaction. Da übrigens nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die saure Normallösung sich der Geruch nach Chlor zeigt, so kann man bei einiger Uebung aus dem raschern oder langsamern Verschwinden des Chlorgeruchs nach dem Umrühren der Normallösung gleichfalls erkennen, ob und um wie viel man dem Ziele nahe gekommen ist.

Wahl der Reagensflüssigkeiten.

Welche von den Reagensflüssigkeiten man immer anwendet, ist ziemlich gleichgiltig, es gibt jede bei umsichtigem Verfahren genaue Resultate. Wer sich scheut, mit arseniger Säure zu arbeiten, nehme Blutlaugensalz, oder was wohl das Beste ist, löse 5·6 Grammen reinen rostfreien Clavierdrath in Salzsäure auf und verdünne die Lösung zu einem Litre, man kann sich dadurch die Bereitung und die Anwendung von reinem Eisenvitriol ersparen.

Anwendung und Wirkungsweise des Chlorkalks.

Der Chlorkalk findet ausgedehnte Anwendung in der Technik als Bleichmittel, zum Ausbringen von Flecken oder er wird zur Zerstörung von Riechstoffen, z. B. zur Beseitignng des Geruches bei der Eröffnung von in Verwesung begriffenen Leichen oder zum Entfuseln des Branntweins, ferner zur Hintanhaltung der Fäulniss, zur Desinfection von Ansteckungsstoffen etc. benützt. Seine Wirkungsweise in allen diesen Fällen besteht darin, dass er theils seinen Sauerstoff, theils sein Chlor oder auch beide diese Bestandtheile auf die mit ihm in Berührung kommenden Substanzen überträgt und solcher Weise eine Umwandlung veranlasst. Ganz auf dieselbe Weise wirkt er auch als Gegenmittel, insbesondere bei Phosphorvergiftungen, wo er die Bildung von phosphorsaurem Kalk veranlasst, und bei Vergiftungen mit alkaloidhaltigen Pflanzentheilen und mit Alkaloiden selbst, deren er eine grosse Zahl in nicht giftige Verbindungen überführt. Uebrigens wirkt der Bleichkalk auf die organischen Gewebe selbst als wahres Aetzmittel und bei seinem Gebrauche als Gegenmittel bei Vergiftungen muss daher mit Umsicht vorgegangen werden. Bei Bleichkalkvergiftungen selbst leisten mit viel Zucker versüsste geistige Getränke den besten Dienst, denn der Alcohol nimmt die unterchlorige Säure sowohl als das Chlor rasch auf und während er den wirksamsten Bestandtheil

bindet, und das neugebildete Product sich mehr indifferent verhält, wird der Kalk gleichzeitig vom Zucker aufgenommen und so unschädlich gemacht.

Man pflegt meist den Chlorkalk mit einer Säure zu übergiessen, um grössere Mengen von wirksamem Chlor rasch zu entbinden. Indess ist der Process, welcher bei Zusatz von Säuren auf Chlorkalk stattfindet, ein verschiedener je nach der Menge der zugesetzten Säure. Gibt man geringe Mengen von Säuren zum Chlorkalk, so entwickelt sich unterchlorige Säure, fügt man aber so viel Säure zu, dass nicht bloss der unterchlorigsaure Kalk, sondern gleichzeitig auch das Chlorcalcium dadurch zerlegt wird, so entwickelt sich nur mehr Chlorgas, weil die unterchlorige Säure und die aus dem Chlorcalcium entwickelte Salzsäure sich gegenseitig in Wasser und Chlor zerlegen. Setzt man Salzsäure zum Chlorkalk, so entwickelt sich blos Chlor aus dem eben angeführten Grunde.

---

131. Calcaria phosphorica.

Phosphorsaurer Kalk.

℞

Chlorcalcium . . . . . *sechs Unzen.*

Löse sie in

destillirtem Wasser . . . . . *vier Pfund.*

Zur filtrirten Flüssigkeit gebe eine Lösung aus

krystallisirtem phosphorsauren Natron . . *vierzig Unzen*

und

heissem destillirten Wasser . . . . . *sieben Pfund.*

Den auf einem Filter gesammelten Niederschlag wasche mit destillirtem Wasser gut aus und bewahre getrocknet auf.

Er sei ein sehr weisses in Wasser unlösliches von fremden Metallen reines Pulver.

Erläuterungen über d. relativen Mengen d. Fällungsmittel.

Die Menge des phosphorsauren Natrons, welche in diesem Recepte zur Fällung des Chlorcalciums vorgeschrieben ist, ist geradezu um die Hälfte mehr, als hierzu benöthigt wird, nicht 6, sondern 12 Unzen Chlorcalcium werden auf 40 Unzen neutralen phorphorsauren Natrons zur Fällung erfordert. Der erhaltene Niederschlag ist neuraler phosphorsaurer Kalk $2\,CaO, HO\,PO_5$, derselbe ist jedoch je

nach dem Verfahren bei der Fällung von verschiedenem Wassergehalt und darnach in schwachen Säuren leichter oder schwerer löslich. Fällt man eine Lösung von Chlorcalcium mit gerade so viel phosphorsaurem Natron als zur Fällung erforderlich ist und reagirt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit neutral, so löst sich der Niederschlag leicht in Essigsäure, er enthält aber etwas basisch phosphorsauren Kalk (3 CaO PO_5). Hat man dagegen überschüssiges Natron zugesetzt, oder zu einer mit Essigsäure versetzten Lösung des phosphorsauren Natrons Chlorcalcium hinzugefügt, so ist der Niederschlag krystallinisch, enthält 4 Aeq. Krystallwasser und löst sich schwierig in Essigsäure. Giest man nach Raewsky die Lösung des Chlorcalciums in die Lösung des phosphorsauren Natrons, so erhält der Niederschlag 3 Aeq. Krystallwasser.

Eigenschaften u. Verhalten zu Lösungsmittel.

Sieht man von der offenbar in Folge eines Rechnungsfehlers im obigen Recepte zu geringe angegebenen Menge von Chlorcalcium ab und nimmt statt 6 Unzen 12, so resultirt der in Säuren leicht lösliche amorphe Niederschlag. Derselbe ist in Wasser fast unlöslich, wird aber durch kochendes Wasser zum Theile zersetzt, indem sich saurer phosphorsaurer Kalk löst und basischer zurückbleibt. Säuren, selbst die Kohlensäure, wirken gleichfalls lösend, ebenso Salze insbesondere Salmiak und Kochsalz und manche organische Substanzen, wie z. B. Stärkmehl, thierischer Leim, Eiweisskörper. Bei anhaltendem Erhitzen entweicht anfangs das etwa vorhandene Krystall-, zuletzt das basische Wasser und es bleibt paraphosphorsaurer Kalk.

Vorkommen.

Diese Verbindung findet sich zuweilen als krystallinischer Niederschlag in saurem Harne, wenn derselbe in Folge der Zersetzung des Harnstoffes durch Ammoniakbildung neutral geworden ist. Der Belugenstein, eine Concretion, die sich in den Nieren von Accipenser Sturio findet, besteht gleichfalls aus dieser Verbindung und auch in manchen Harnsteinen kommt dieselbe neben basisch phosphorsaurem Kalk vor.

Präparate anderer Pharmacopöen.

Die dubliner Pharmacopöe stellt dieses Präparat aus den weissgebrannten Säugethierknochen dar, welche sie in der nöthigen Menge Salzsäure lösen und durch überschüssiges Ammoniak fällen lässt. Der so dargestellte phosphorsaure Kalk enthält aber 3 Aeq. Kalkerde und ist demnach mit unserem nur 2 Aeq. Kalkerde haltenden Präparate nicht identisch. In der schwedischen und hamburgischen Pharmacopöe erscheint eine Calcaria phosphorico stibiata, die aus 2 Theilen Hirschhorn und 1 Theil Schwefelantimon bereitet wird und das Pulvis antimonialis Jacobi (James Powder) darstellt.

132. Calcaria sulfurata.

Kalkschwefelleber (Geschwefelter Kalk).

Hepar sulfuris calcareum. Sulfuretum Calcis.

℞

Aetzkalk,

Stangenschwefel . . . . . *von jedem ein Pfund.*

Die gepulverte und zusammengemischte Masse trage in einen Thontiegel, der mit einem Deckel zu bedecken ist, ein und erhalte sie eine Viertelstunde lang in starker Glühhitze. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, entferne behutsam die oberste Schichte, pulverisire schnell die gelbliche Masse und bewahre sie dann in einem gut verschlossenen Gefässe.

Erläuterungen über die Darstellungsweise.

Zur Darstellung dieses Präparates wird man vortheilhafter gelöschten Kalk oder fein gepulverte Kreide statt des Aetzkalks anwenden. Das Pulvern des Aetzkalks ist eine sehr belästigende Arbeit und doch hängt die Gleichförmigkeit des Präparates vorzüglich davon ab, dass der Kalk mit dem Schwefel in allseitige Berührung komme. Das Kalkhydrat sowohl als die Kreide werden während der Glühhitze in Folge des Austritts von Wasserdampf und Kohlensäure von dem Schwefel vielseitiger und inniger durchdrungen als der Aetzkalk, welcher immer nur mit seiner Oberfläche der Einwirkung des Schwefels zugänglich ist. Die Gegenwirkung selbst, welche zwischen dem Schwefel und Kalk stattfindet, besteht darin, dass zwei Aequivalente Schwefel zunächst von zwei Aequivalenten Kalk den Sauerstoff deplaciren und unterschweflige Säure bilden, die sich mit 1 Aeq. Kalk vereinigt, während gleichzeitig an die Stelle des Sauerstoffs von den 2 Aeq. Kalk der Schwefel tritt und Schwefelcalcium bildet; ist die Glühhitze anhaltend und stark, so wird der unterschwefligsaure Kalk in schwefelsauren Kalk und Schwefelcalcium zersetzt. Die Schwefelleber ist daher meist ein Gemenge von Schwefelcalcium, unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Kalke. Nach der stöchiometrischen Berechnung erfordern 7 Theile Kalk 4 Theile Schwefel, man nimmt gleiche Theile, weil in der Glühhitze bei welcher die Gegenwirkung stattfindet, Schwefel in nicht unbeträchtlicher Menge abdestillirt. Während des Glühens wird die Oberfläche der Masse immer oxydirt, besonders wenn der Tiegel nicht gut bedeckt ist, man entfernt daher die obere Schichte; dieses darf aber erst dann geschehen, wenn die Masse erkaltet ist, denn

die noch heisse Masse würde durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt werden.

Eigenschaften. Die Kalkschwefelleber ist grauweiss, gelblich oder röthlich, löst sich nur wenig im Wasser, zersetzt sich an feuchter Luft, entwickelt Schwefelwasserstoff und nimmt dagegen Kohlensäure auf. Mit Salzsäure versetzt, entsteht Aufbrausen und eine desto vollständigere Lösung, je besser das Präparat ist. Ein altes schlecht bereitetes und bewahrtes Präparat hinterlässt bei der Behandlung mit Salzsäure erhebliche Mengen Gyps, oft auch Kieselerde.

Präparate anderer Pharmacopöen. Aeltere Pharmacopöen, so die schleswig-holsteinische, die dänische, russische und sächsische, bereiten die Kalkschwefelleber durch Glühen von Gyps mit Kohlenpulver. Je nach der Menge von Kohle und der vollständigeren oder minder vollständigen Reduction resultirt Schwefelcalcium, das mit Kohle oder mit Gyps gemengt ist; kocht man diese Verbindung mit Wasser, so bildet sich unter Ausscheidung von Kalkhydrat Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium (Calciumsulfhydrat); verdampft man die Lösung bei Luftzutritt, so scheiden sich aus der concentrirten Flüssigkeit Krystalle aus, die aus fünffach Schwefelcalcium, 5 Aeq. Calciumoxyd und 20 Aeq. Wasser besteht. Das Calciumsulfhydrat wird als Enthaarungsmittel benützt und zu diesem Zweck in der Art bereitet, dass man in Kalkmilch Schwefelwasserstoff so lange leitet, bis die Masse eine blaugraue Farbe angenommen hat.

Die französische Pharmacopöe bereitet die Kalkschwefelleber auf nassem Wege, indem sie 10 Theile Schwefelblumen, 30 Theile Kalk und 50 Theile Wasser so lange kochen lässt, bis eine Probe beim Ausgiessen erstarrt. Dieses Präparat enthält unterschwefligsauren Kalk und zwei- und fünffach Schwefelcalcium.

---

133. Calcium chloratum.

Chlorcalcium.

Calcaria muriatica. Murias Calcis. Hydrochloras Calcariae.

Der bei der Ammoniakbereitung bleibende Salzrückstand soll in der genügenden Menge heissen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und zur Trockene verdampft werden. Die trockene Masse ist alsogleich in einem hessischen Tiegel so lange zu erhitzen, bis sie wie Oel fliesst. Hierauf werde sie auf einen gereinigten und angewärmten Stein ausgegossen. Ist sie erkaltet, so bewahrt man sie in sehr gut verschlossenen Gefässen auf.

Es sei eine dichte weissliche Masse von faserigem Gefüge, bitterscharfem erwärmenden Geschmack. Es zerfliesst an der Luft. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist.

Der Rückstand von der Ammoniakbereitung besteht aus Chlorcalcium gemengt mit überschüssigem Kalk, und falls die Zersetzung des Salmiaks nicht vollständig durchgeführt wurde, so ist auch noch letzterer in demselben enthalten. Beim Ausziehen mit Wasser erhält man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die Chlorcalcium, Kalk und gewöhnlich auch etwas Ammoniak enthält. Behufs der Gewinnung des Chlorcalciums lässt man entweder den wässerigen Auszug längere Zeit an der Luft stehen, damit die aufgelöste Kalkerde sich als kohlensaurer Kalk abscheide, oder man neutralisirt ihn mit Salzsäure. Da die Bereitung des Ammoniaks in eisernen Gefässen vorgenommen wird, so ist das dabei abfallende Chlorcalcium immer eisenhaltig und schon deshalb thut man gut, den wässerigen Auszug einige Zeit an der Luft stehen zu lassen, damit auch das Eisenoxyd vollständig ausgefällt werde. Wird hierauf die wässerige Lösung so lange eingedampft, bis der Siedpunkt anf 129° gestiegen ist, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche 6 Aeq. Wasser enthält und im Wasser unter so bedeutender Temperaturerniedrigung sich löst, dass dieselbe mit trockenem Schnee gemengt (400 Theile krystallisirtes Chlorcalcium und 300 Theile Schnee) Quecksilber zum Gefrieren bringt. Erhitzt man das krystallisirte Chlorcalcium weiter fort, so entweichen 4 Aeq. Krystallwasser ohne besonders auffallende Erscheinungen, die Temperatur steigt dabei bis 200°. Bei noch stärkerem Erhitzen fängt hierauf die Salzmasse zu schäumen an und es entwickeln sich Wasserdämpfe, bis endlich eine poröse blasige Masse bleibt, die wasserfreies Chlorcalcium ist. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe muss das Eindampfen der Lösung bis zu diesem Momente fortgesetzt und das erhaltene wasserfreie Chlorcalcium hierauf zum Schmelzen gebracht werden; was erst in der Rothglühhitze erfolgt. Eine Unterbrechung der eben angeführten Operationen ist nur dann zulässig, wenn man die bis zur Trockene verdampfte Masse in mit Glasstopfen verschliessbaren Gefässen aufbewahrt; liesse man dieselbe an der Luft liegen, so zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst. Bringt man die nicht vollständig ihres Krystallwassers beraubte Salzmasse in den Schmelztiegel, so erleidet man in Folge des Aufschäumens Verlust, die völlig trockene Masse dagegen fliesst beim

Beschreibung des Verfahrens.

Ausziehen mit Wasser.

Eindampfen der Lösung.

Schmelzen des Rückstandes.

Erhitzen ruhig wie Oel. Zu lange darf die Masse nicht in feurigem Flusse erhalten werden, denn in der Glühhitze entlässt das Chlorcalcium, besonders wenn der Zutritt der Luft nicht abgehalten wurde, Chlor und nimmt dagegen Sauerstoff auf. Eben wegen dieser beginnenden Zersetzung reagirt das geschmolzene Chlorcalcium in der Regel alkalisch.

Eigenschaften. Das geschmolzene Chlorcalcium stellt, wenn es eisenfrei ist, eine weisse faserige, sehr dichte Masse dar, welche an der Luft rasch feucht wird und zerfliesst, in Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung sich löst. Man benützt das Chlorcalcium einerseits als Entwässerungsmittel, sowohl für flüssige als feste Körper, andererseits in seinem gleichen Gewichte Wasser gelöst als Chlorcalciumbad, um Substanzen einige Zeit hindurch einer höheren, zwischen 130—200° liegenden Temperatur auszusetzen. Das Chlorcalcium löst sich auch in Weingeist und bildet mit demselben eine krystallinische Verbindung, welche indess bei höherer Temperatur wieder zerfällt. Ammoniakgas wird vom Chlorcalcium in beträchtlicher Menge absorbirt, 1 Aeq. Chlorcalcium nimmt 4 Aeq. Ammoniak auf.

Das Chlorcalcium findet in den Officinen keine Verwendung zu arzeneilichen Zwecken, sondern dient nur theils als Materiale zur Bereitung des phosphorsauren Kalks, theils als Entwässerungsmittel bei Bereitung des Aethers u. s. w.

---

134. Camphora.

Campher.

Das Stearopten eines ätherischen Oeles, welches aus dem Stamme, den Zweigen und Blättern von Camphora officinalis Nees (Laurus Camphora Linn.), eines Baumes aus der Familie der Laurineen, in China und Japan mittelst Destillation gewonnen und in Europa durch Sublimation gereinigt wird. Es kommt in kreisrunden oben convexen unten concaven Kuchen vor. Die weisse krystallinische, durchscheinende, leichte, fettige Masse von durchdringendem, ganz eigenthümlichen Geruch, aromatischem, bitteren, anfangs erwärmenden, dann kühlenden Geschmack, ist brüchig, jedoch schwierig und nur nach Befeuchtung mit einigen Tropfen Weingeist zu pulvern, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Sie muss in sehr gut verschlossenen Gefässen bewahrt werden.

Der Laurineencampher, welcher in allen Theilen von Laurus Camphora sich vorfindet, ist auch in geringer Menge in mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Lavendelöl, im Oel von Mentha Pulegium, Mentha viridis, Origanum vulgare; unter dem Einfluss oxydirender Substanzen hat man aus dem Salbeiöl, aus dem Oel von Tanacetum vulgare, von Semen Cinnae, und aus Valerianaöl Campher dargestellt, welcher mit dem Laurineencampher dieselbe Zusammensetzung hat und mit demselben auch in allen seinen Eigenschaften übereinstimmt, auch aus dem Sassafrasöl hat man bei der Behandlung desselben mit Chlorgas kleine Mengen Campher erhalten. Das Campheröl, welches sich in den Höhlungen von Dryobalanops Camphora eines den Dipterocarpeen angehörigen Baumes findet, verwandelt sich unter der Einwirkung der atmosphärischen Luft in Laurineencampher. Vorkommen.

Der rohe Campher kommt in Form von graulichen zusammengehäuften, öligen, feuchten, mehr oder minder unreinen Körnern nach Europa und wird mit Zusatz von $^1/_{16}$ Kalk oder Kreide aus Glaskolben sublimirt. Häufig findet man in der sublimirten Masse Octaeder oder sechsseitige Blätter; auch aus gesättigten alcoholischen Lösungen wird der Campher krystallisirt erhalten. Der Campher schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, an der Luft verdampft er leicht und verliert fort und fort an seinem Gewichte. In Wasser löst sich der Campher sehr wenig auf, ertheilt aber demselben seinen Geruch und Geschmack, die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Kalilauge trübe. Alcohol löst in der Wärme mehr als die Hälfte seines Gewichtes von Campher auf, Wasser schlägt ihn daraus wieder nieder. Concentrirte Essigsäure löst die doppelte Gewichtsmenge Campher auf, gewöhnlicher Essig viel weniger. In Aether, in flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff ist der Campher gleichfalls löslich. Mit Jod vereinigt er sich zu einer in Wasser und Weingeist löslichen Verbindung. Der Campher absorbirt schweflige Säure, Untersalpetersäure, Salzsäure, er wird in trockenem Chlorgase flüssig, ohne aber eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen den Campher auf, der durch Zusatz von Wasser aus der Lösung wieder unverändert gefällt wird. Bei längerer Einwirkung dieser Säuren tritt aber nach und nach eine Zersetzung ein. Salpetersäure bildet in der Wärme Camphersäure $C_{20}\,H_{14}\,O_6 + 2\,HO$; diese Säure, so wie ihre zahlreichen Verwandlungsproducte haben bisher noch keine arzeneiliche Anwendung gefunden. Die Eigenschaften.

chemische Constitution des Camphers wird durch die empirische Formel $C_{10}H_8O$ ausgedrückt.

Eigenthümlich ist sein Verhalten zu gewissen Substanzen, er verliert seinen Geruch ganz beim Verreiben mit Asand, Galbanum, Sagapenum, Anime, Tolubalsam, fast vollständig beim Vermischen mit Drachenblut, Olibanum, Mastix, Benzoe, Oppopanax, Tacamahacca Guajac Gummi Ammoniacum; er tritt dagegen stärker hervor mit Gutti, Euphorbium, Bdellium, Bernstein, Myrrhe, Jalappenharz, Scammonium, Sandarach, Colophonium (Planche).

135. Candelae fumales.

Räucherkerzchen.

Pastilli fumales.

℞

Gereinigte Holzkohlen	. . . . .	*fünf Pfund.*
Weihrauch, Mastix, Benzoe	. . . . .	*von jedem ein halbes Pfund.*
Cascarillarinden	. . . . .	*zwei Unzen.*
Gereinigten Salpeter	. . . . .	*vier Unzen.*

Mische alles und mache mit

der nöthigen Menge

Traganthschleim

eine Masse, aus welcher nach den Regeln der Kunst Kerzchen zu bilden sind.

136. † Cantharides.

Canthariden.

***Muscae hispanicae* (Spanische Fliegen).**

Die Lytta vesicatoria Fabr. (Meloe vesicatorius Linn.) ist ein Insekt aus der Familie der Scheidenflügler, das im grösseren Theile von Europa und im westlichen Asien vorkommt und zuweilen bei uns in wärmeren Jahren im Juni und Juli vorzüglich auf Eschen, Reinweiden, Fliederbäumen heerdenweise lebt, ist am ganzen Körper goldgrün glänzend, hat schwarze, fadenförmige, weiche, lederartige Fühlhörner, einen sehr unangenehmen Geruch, und einen anfangs wenig merkbaren, dann sehr scharfen Geschmack.

Die bei gelindem Feuer aber sehr gut getrockneten Canthariden sind in fest verschlossenen Gefässen vor Bohrwürmern und Milben, von welchen sie zerfressen werden, sorgfältig geschützt aufzubewahren.

Es gibt mehrere Lyttaarten, welche, wiewohl in verschiedenem Grade, blasenziehende Eigenschaften besitzen und in den verschiedenen Ländern arzeneiliche Anwendung finden. Die gebräuchlichste Art ist die eben angegebene. Sie wird bei uns vorzüglich aus Ungarn bezogen, sie kommt aber auch in den südlicheren Ländern Europas und sporadisch auch in den nördlicheren Gegenden zuweilen in ungeheurer Menge vor. Man sammelt diese Insekten meist vor Sonnenaufgang. Sie werden hierauf entweder durch Erhitzen in einem Trockenofen oder durch die Einwirkung von Wasser- oder Essig- oder Ammoniakdämpfen getödtet. Durch Besprengen der Canthariden mit Terpentinöl oder mit einem Oele der Labiaten sollen sie gleichfalls in wenigen Minuten getödtet werden, und dadurch zugleich vom Wurmfrasse geschützt bleiben. Um die Canthariden vor schneller Verderbniss zu schützen, müssen sie gut ausgetrocknet werden. Setzt man die gut getrockneten und dann durch Absieben von anhängenden Insektenlarven gereinigten Canthariden in wohl verschliessbaren Glasflaschen eine halbe Stunde lang der Einwirkung des Wasserdampfes aus, so hat man dieselben vor dem Zerfressenwerden durch Milben etc. am sichersten geschützt, und nicht nöthig zu anderen Conservirungsmitteln seine Zuflucht zu nehmen, die ohnehin für sich allein fast unwirksam sind.

Bemerkungen über die Einsammlungsweise.

Die Canthariden sind von mehreren Chemikern auf ihre Bestandtheile analysirt worden, demungeachtet sind aber unsere Kenntnisse hierüber sehr lückenhaft. Das in den Canthariden enthaltene Fett besteht nach Gössmanns genauen Untersuchungen aus palmitin-, stearin- und elainsaurem Lipyloxyd. Ueber das von Robiquet dargestellte Cantharidin wissen wir sehr wenig, nach Regnaults Analyse besteht es aus $C_5H_3O_2$; es wird durch Vermittlung einer gelben Materie in Wasser aufgelöst und aus dem wässerigen Auszug der Canthariden durch auf einander folgendes Behandeln mit Alcohol und Aether als krystallinische Substanz gewonnen. Dasselbe ist in reinem Zustande in Wasser unlöslich, in Alcohol und Aether und noch leichter in Chloroform, besonders in der Wärme, löslich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersänre, auch concentrirte Essigsäure lösen es in der Wärme und scheiden es beim Erkalten wieder krystallinisch aus.

Chemische Bestandtheile.

Auch Kali und Natron, ferner fette Oele nehmen unter Mitwirkung von Wärme das Cantharidin auf, von Terpentinöl werden aber 70 Theile zur Lösung erfordert. Das Cantharidin fängt bei 180° zu sublimiren an, es schmilzt bei 210°, verflüchtigt sich dann vollständig und verdichtet sich an kälteren Stellen zu prismatischen Krystallen. Dieser Substanz verdanken die Canthariden ihre blasenziehende Kraft, sie muss aber aufgelöst sein, wenn sie ihre Wirkung hervorbringen soll. Trockenes Cantharidin wirkt selbst nach 8stündiger Berührung entweder nur unbedeutend oder gar nicht blasenziehend. Hierdurch erklärt sich die häufig gemachte Erfahrung, dass viele Cantharidinpräparate ihre Wirksamkeit versagen und z. B. der Taffetas vesicans, das Collodium cantharidale u. dgl. fast unwirksam sind, wenn unter den Ingredienzen ein permanentes fixes Lösungsmittel, fettes Oel, fehlt. Flüchtige Lösungsmittel können den Cantharidinpräparaten für die Dauer ihre blasenziehende Kraft nicht bewahren.

Kriterien ihrer Güte.

Canthariden, welche vom Wurmfrasse viel gelitten haben, sind feucht, zerbrochen, zu einem gröblichen Pulver zerfallen, riechen eckelhaft dumpfig. Das Cantharidenpulver verdirbt besonders leicht, es hat dann sein grünlichgraues Aussehen eingebüsst, ist locker wollicht, ganz grau von Farbe. Eine Verwechslung mit anderen grünen Käfern kann schon wegen des mangelnden eigenthümlich widerlichen Geruchs der Canthariden nicht leicht vorkommen.

---

† 137. Capita Papaveris.

Mohnköpfe.

Capsulae Papaveris.

Die vor der völligen Reife, so lange noch beim Einschnitte ein Milchsaft ausfliesst, gesammelten und bei gelinder Wärme getrockneten Kapseln von Papaver somniferum Linn., einer Opium haltenden, bei uns hie und da cultivirten Pflanze aus der natürlichen Familie der Papaveraceen, sind von der Grösse einer Wallnuss, rundlich oder länglich eiförmig, glatt, oft bläulichgrau bereift, mit der sitzenden, scheibenförmigen, breiten, zehnstrahligen Narbe, unter welcher sich zehn offene Poren befinden, gekrönt, von eckelhaft bitterem Geschmack.

Nach den Vorschriften der meisten neueren Pharmacopöen sollen für den arzeneilichen Gebrauch die halbreifen noch milchenden Mohnkapseln eingesammelt werden, nach älteren, so wie nach den Vorschriften der dänischen, schleswig-holsteinischen, dubliner und nordamerikanischen Pharmacopöe, sollen die völlig reifen Kapseln verwendet werden. Auch Buchner glaubt, auf Grundlage seiner 20jährigen Beobachtungen und vergleichenden Versuche zum Ausspruche berechtigt, dass die reifen Mohnkapseln den unreifen vorzuziehen seien, und er drückt den Grad ihrer Wirksamkeit durch das Verhältniss 258 : 100 aus. Indess hat Buchner es unterlassen, bei seinen Versuchen die wirksamen Bestandtheile zu isoliren und quantitativ zu bestimmen, er begnügte sich mit qualitativen Reactionen, die nicht geeignet sind, über die vorliegende Frage zu entscheiden. Sicher ist, dass die trockenen reifen und die milchenden halbreifen Kapseln Opiumbasen enthalten. Winkler und Merk haben aus 32 Unzen reifen Kapseln 32 Gran alcaloidische Verbindungen ausgezogen und Meurein fand, dass der Morphin und Narcotingehalt in den grösseren Kapseln bedeutender als in den kleineren, und am grössten kurz vor der Reife der Samen sei, wo die blaugrüne Farbe der Kapseln in eine weissgrüne übergeht und man die Samen bei Erschütterung der Pflanze bereits rasseln hört. Die wirksamen Bestandtheile der Mohnkapseln lassen sich sowohl durch Wasser als durch Alcohol ausziehen, das Alcoholextract ist deshalb wirksamer, weil es von den gummi- und eiweissartigen indifferenten Stoffen weniger enthält. Von der Mohnpflanze existiren mehrere Varietäten: mit weissen, schwarzen und blauen Samen, mit runden und mit länglichen Samenkapseln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die blausamige Varietät mit birnförmigen Kapseln zur Opiumgewinnung am besten ist, es wären daher auch die Kapseln dieser Varietät die vorzüglichsten.

Bemerkungen über die Einsammlungszeit u. d. chemisch. Bestandtheile.

---

138. Carbo ligni depuratus.

Gereinigte Holzkohle.

Carbo vegetabilis.

℞

Zerstossene Fichtenkohle . . . . . *nach Belieben.*

Koche sie unter öfterem Umrühren in

Brunnenwasser . . . . . *so viel nöthig ist.*

Nachdem sie getrocknet ist, glühe sie in einem eisernen gut verschlossenen Gefässe, dessen Deckel eine kleine Oeffnung hat, so lange, als sich noch Dampf und Rauch entwickelt, und bewahre sie hierauf alsogleich in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Gewöhnliche Fichtenkohle könnte für die Zwecke, wozu sie in der Pharmacie bestimmt ist, auch ohne weitere Reinigung verwendet werden, wenn man gut ausgebrannte klingende Stücke auswählt und die Oberfläche von anhängendem Staube durch Abschaben reiniget. Gut ausgebrannte Meilerkohle gibt beim Auskochen kaum Spuren von Salzen ans Wasser ab, ein zweites Ausglühen hätte nur Sinn, wenn die Fichtenkohle als Entfärbungsmittel verwendet würde, was aber wegen ihrer geringen entfärbenden Kraft nicht der Fall ist. Eine gute ausgebrannte Meilerkohle stösst bei einem nochmaligen Glühen weder Dampf noch Rauch aus. Man hätte sich diese unglückliche Copie aus der preussischen Pharmacopöe füglich ersparen können!

Desinficirende Wirkungen.

Stenhouse macht auf die desinficirenden Wirkungen aufmerksam, welche die Holzkohle äussert, und führt dieselben auf Grund mehrerer Versuche auf eine rasche Oxydation zurück, welche die in Fäulniss begriffenen Stoffe bei Berührung mit Kohle erleiden. Cadaver von Thieren verwesen zwischen Kohlen eingebettet so rasch, dass nach 6—8 Monaten nur mehr die Knochen übrig sind und während der ganzen Zeit ist kein auffallender Geruch in dem Raume zu bemerken, wo sich die verwesenden in Kohle eingebetteten Cadaver befinden. Wegen dieser absorbirenden Eigenschaften der Kohle eignet sich nach Stenhouse dieselbe auch zur Construction eines Respirators, um die einzuathmende Luft von den in derselben befindlichen Contagien und Miasmen zu befreien. Durch schädliche Gase, wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelammonium, irrespirable Luft, lässt sich durch den Kohlerespirator ohne alle Beschwerden einathmen. Uebrigens ist das Absorptionsvermögen der Kohle für Wasserdampf (und somit wahrscheinlich auch für alle übrigen Gase) um so geringer, je höher die Verkohlungstemperatur des Holzes gewesen war. Die specifisch leichteste Kohle liefert das Pappelholz.

---

139. Carbo ossium.

Knochenkohle.

Cornu cervi ustum nigrum. Ebur ustum. Spodium.

Die Handelswaare. Sie kommt entweder in Stücken von der Form der Säugethierknochen, oder gepulvert vor.

Vor dem Gebrauche soll sie wiederholt mit heissem Wasser gewaschen werden.

Sie sei von gesättigt schwarzer Farbe und gebe mit kochendem Wasser behandelt keine schmutzig gelbe Flüssigkeit.[1]

Physicalische und chemische Wirkungen der Thierkohle.

Die Knochenkohle — Beinschwarz — dient in der Pharmacie nur als Entfärbungsmittel, sie enthält im völlig trockenen Zustande etwa 90 Theile Knochenerde (darunter etwa 6 Theile kohlensauren Kalk) und 10 Theile Kohle. Durch diese ausserordentliche Zertheilung besitzt sie eine sehr grosse Oberfläche und ist dadurch im Stande Adhäsionswirkungen im hohen Grade hervorzubringen, sie verdichtet in sich Gase und scheidet flüssige und feste Stoffe aus ihrer Auflösung in Wasser ab und zieht sie an sich. Dieses Absorptionsvermögen erstreckt sich wo nicht auf alle, so doch auf eine grosse Anzahl Stoffe der verschiedenartigsten chemischen Natur, aber mit einer sehr verschiedenen Intensität. Die absorbirten Stoffe werden anfangs ohne chemische Veränderung von der Oberfläche der Kohle festgehalten, mit der Zeit aber wirkt sie auch zersetzend auf die abgelagerten Stoffe, so z. B. reducirt sie manche Metalloxyde und trennt die Bestandtheile von Salzen; besonders leicht nimmt die Knochenkohle Farb-, Riech-, Bitterstoffe und Pflanzenbasen auf. Nicht zur Entfärbung einer jedweden Art von Lösungen kann die gepulverte Knochenkohle ohne weitere Zubereitung benützt werden. Stark saure Flüssigkeiten nehmen aus der Knochenkohle phosphorsauren Kalk auf. Um dies zu verhindern, zieht man zunächst die Knochenkohle mit Salzsäure aus, wäscht sie hierauf gut mit Wasser, um sie von den Salzen zu befreien, und glüht sie gut aus. Ueberhaupt wirkt frisch geglühte Thierkohle am kräftigsten. Die Art ihrer Anwendung geschieht entweder so, dass man die zu entfärbenden Flüssigkeiten mit der gepulverten Kohle aufkocht, oder aber man filtrirt dieselben über einem Kohlenfilter. Besonders wirksam ist die Blutkohle, welche man sich aus 4 Theilen frischem Blut und 1 Theil Pottasche bereitet, indem man

das Gemenge zur Trockene verdampft, dann im wohlbedeckten Gefässe so lange glüht, bis keine Flamme und kein Rauch mehr bemerkbar ist, die geglühte Masse wird zuerst mit Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit Salzsäure ausgekocht, wieder gewaschen und hierauf an der Luft getrocknet. Einmal gebrauchte Kohle büsst ihre Wirksamkeit ein; um sie wieder kräftig zu machen — zu beleben — kocht man dieselbe, je nach der Beschaffenheit der Substanz, welche man entfärbte, entweder mit Wasser oder verdünnten Säuren aus, oder man lässt bei Anwendung von zuckerhaltigen Lösungen die Kohle ausgähren, wäscht sie aus und glüht sie. Insbesondere nimmt die Kohle aus den Lösungen den Kalk auf: Corenwinder schlägt vor, das Absorptionsvermögen der Knochenkohle für Kalk als Massstab für den Werth der letzteren zu wählen und zu diesem Ende die Beinschwarzproben, welche in demselben Zustande der Vertheilung sich befinden, etwa eine Stunde mit $^1/_{10}$ Litre einer titrirten Auflösung von Kalk in Zukerwasser zu digeriren und dann im Filtrate die Menge des Kalks volumetrisch zu bestimmen.

---

140. Carbo spongiae.

Schwammkohle.

Spongia usta.

℞

Meerschwamm (sogenannter Kropfschwamm), der von Steinchen und fremden Theilchen gut gereinigt ist . . . *nach Belieben.*

Glühe ihn im bedeckten Tiegel bis kein Rauch mehr aus den Fugen entweicht. Die aus dem erkalteten Tiegel genommene Kohle wird zu feinem Pulver zerrieben aufbewahrt.

Allgemeine Bemerkungen.

Legt man einen besonderen Werth auf den Jodgehalt der Meerschwämme, so eignet sich der dunkelfarbige grobporige Pferdeschwamm am besten zum arzeneilichen Gebrauch. Werden die Schwämme wiederholt mit Wasser ausgezogen, so verlieren sie kleine Mengen von Salzen, Hornemann hat durch Auflösen der Schwammsubstanz in Kalilauge fast 2 % Jod erhalten. Preuss erhielt durch Auskochen der Schwämme mit Wasser 2·25 Jod- und Bromverbindungen, 19·09 Chlornatrium und 3·16 Gyps aus 1000 Theilen. Beim Glühen verlieren die Schwämme etwas Jod und je nachdem dasselbe

länger oder kürzer unterhalten wird, $^1/_4$—$^1/_3$ und darüber an ihrem Gewichte. Für den arzeneilichen Gebrauch sollten die Meerschwämme nicht bei einer zu hohen Temperatur verkohlt werden, die Hitze eines Töpferofens, in dem man gewöhnlich das Ausglühen vornehmen lässt, ist viel zu hoch, es ist mehr eine gleichmässig andauernde als hohe Wärme zur Verkohlung erforderlich. Man kann das Verkohlen in einem eisernen Grappen unter fleissigem Umrühren vornehmen, nur darf dabei die Hitze nie so hoch steigen, dass die Schwämme zum Glühen kommen, man erlitte dabei einen beträchtlicheu Verlust an Jod. Uebrigens zeigt die Schwammkohle, wenn anders die analytischen Resultate richtig sind, eine sehr verschiedenartige Constitution, wie aus Ragazzinis, Herbergers, Sommers und Preuss und den neuesten Analysen Heyls ersichtlich ist, deren Resultate hier vergleichungsweise nebeneinander gestellt sind.

Chemische Bestandtheile.

	Ragazzini.	Herberger.	Sommer u. Preuss.	Heyl.
Chlorkalium	—	0·73	—	0·16
Chlornatrium	—		11·2	6·15
Jodkalium	2·56	0·70	—	—
Jodnatrium	—	1·16	2·1	—
Jodmagnesium	—	—	—	0·24
Bromkalium	mit Jodkalium bestimmt		—	—
Brommagnesium	—	—	0·7	—
Schwefelcalcium	—	—	—	0·47
Schwefelsaurer Kalk	—	6·64	1·6	8·88
Kohlensaurer Kalk	31·87	26·66	10·3	27·37
Phosphorsaurer Kalk	7·72	3·80	3·5	1·88
Kohlensaure Magnesia	—	3·86	0·4	—
Eisenoxyd	8.55	8·57	2·8	6·85
Kupferoxydul	1·05	Spur	—	—
Kieselerde	26·02	9·49	—	4·01
Kieselsaure Thonerde	—	—	—	29·18
Cyan	—	—	—	3·27
Kohle	19·17	38·24	32·7	10·47

141. Carragheen.

Isländisches Perlenmoos.

Lichen Carragheen. Muscus Carragheen. (Knorpeltang).

Sphaerococcus crispus Agardh (fucus crispus Linn.) eine an den europäischen Gestaden des atlantischen Meeres häufige Alge aus der Familie der Florideen, mit einem knorpligen, ebenen, zwei-

spaltigen, an den Rändern krausen, im frischen Zustande rothen oder grünlichen, nach dem Trocknen hornartigen, schmutzig gelbweissen Lager. In heissem Wasser löst sie sich zu einer dem Bassorin ähnlichen Gallerte, die Spuren von Jod enthält.

Eigenschaften u. Bestandtheile.

Diese Alge kommt in Beziehung auf Länge, Breite und Art der Theilung ihres Lagers in mehreren Spielarten vor, insbesondere unterscheidet man eine Varietät mit breitem und eine mit schmallappigem Thalus. Turner beschreibt neun ausgezeichnete Spielarten. Der Knorpeltang ist trocken, geruchlos, beim Einweichen mit Wasser entwickelt er aber einen eigenthümlich widrigen Geruch, er gelatinirt nach langem Kochen sehr stark, eine Drachme gibt mit 6 Unzen eine durchsichtige, schleimig salzig schmeckende Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade digerirt, verwandelt er sich leicht in Zucker. Nach Herberger enthält diese Alge 79 Theile Gallerte und 9·5 Theile Algenschleim, dann die in Pflanzen gewöhnlich vorkommenden Salze, besonders viel phosphorsauren Kalk und Kali; Schacht hat 0·03 % Jod gefunden. Grosse will Brom und Jod, Feuchtwanger Pectin und Stärke darin nachgewiesen haben. Nach Schmidt gehört der Carragheenschleim zu den Kohlehydraten $C_{12}H_{10}O_{10}$ und nicht zu den Pectinsubstanzen. Dem Carragheen sind häufig andere Algen, insbesondere Sphaerococcus mamillosus beigemengt, und es muss von den anhängenden kalkartigen Ueberzügen von Polypen etc., die sich daran finden, gereinigt werden.

---

142. Caricae.

Feigen.

Die getrockneten und in Kreisform gepressten birnförmigen Fruchtbehälter von Ficus Carica Linn., einem Baume aus der Familie der Moreen, der im südlichen Europa und in Mittelasien cultivirt wird, sind weissgelb, bestäubt, von einem etwas klebrigen Fruchtbrei, der kleine linsenförmige Früchte einschliesst, erfüllt.

Schwärzliche, saftlose, fast geschmacklose oder saure, unangenehm riechende oder von Insekten zerfressene Feigen sind zurückzuweisen.

Nach der gegebenen Beschreibung sollen die Tafel- oder Smyrnaerfeigen verwendet werden, sie zeichnen sich durch ihre plattgedrückte grössere, runde Form, durch ihren süssen Geschmack, durch die weisse zuckerige Bestäubung und ihr weiches klebriges Fruchtfleisch aus. Die sogenannten Kranzfeigen haben eine derbe lederartig zähe Haut, sind weniger saftig und von einem weniger süssen Geschmack, lassen sich aber lange aufbewahren. Die Feigen enthalten in überwiegender Menge Zucker. Sie dienen blos als Bestandtheil der Species pectorales.

143. Caryophylli.

Gewürznelken.

Die vor der Entfaltung der Blumenkrone gepflückten, durch siedendes Wasser getödteten und an der Sonne getrockneten Blüthen von Caryophyllus aromaticus Linn., einem Baume aus der Familie der Myrtaceen, welcher auf den moluccischen Inseln einheimisch ist, gegenwärtig aber in allen tropischen Himmelsstrichen des Erdkreises cultivirt wird, stellen nagelförmige, dunkelrostbraune Käulchen dar, welche aus dem cylindrischen, fast viereckigen, mit vier aufrechten lanzettförmigen Kelchlappen gekröntem Blüthenboden und aus der vierblätterigen, geschlossenen, kleinen, kugelförmigen Blüthenkrone zusammengesetzt sind.

Sie sollen dunkel rostbraun, gewichtig, sehr wohlriechend, von scharfem aromatischem Geruch sein und beim Reiben ätherisches Oel ausschwitzen.

Handelssorten.

Im Handel kommen ostindische, afrikanische und amerikanische Nelken vor, die ersteren sind am meisten geschäzt und unter ihnen insbesondere die englischen Compagnienelken, sie sind grösser als die übrigen, hellroth, nelkenbraun. Die holländischen Compagnienelken sind ebenso gross oder noch grösser, ziemlich weich, dunkelschwarz, braun, häufig fehlen die Köpfe, man unterwirft sie nämlich einer vorgängigen Destillation, um einen Theil ihres ätherischen Oeles zu gewinnen. Gute Nelken sind voll, compact, nicht runzlig, rein braun von Farbe, leicht brüchig und geben beim Ritzen mit den Nägeln eine ölige Flüssigkeit von sich. Ausgezogene und mit Nelkentinctur getränkte Gewürznelken sind stärker runzlich, dunkel, fast

schwarz, etwas klebrig, meist fehlt das Köpfchen, gedrückt geben sie kein Oel, beim Erwärmen verlieren sie Geruch und Geschmack.

Bestandtheile. Die Gewürznelken geben je nach ihrer Güte 15—21 % ätherisches Oel (vergl. Oleum Caryophyllorum). Nebstdem enthalten die ostindischen Nelken noch Caryophyllin $C_{10} H_8 O$ eine geruch- und geschmacklose indifferente Substanz, die sich aus dem ätherischen Auszug der Gewürznelken durch Wasser als weisse Substanz ausscheiden und mit Ammoniak reinigen lässt. Durch Auspressen der Nelken erhält man nebst dem Oele ein grünlichweisses in Wasser untersinkendes Wachs. Aus dem über Nelken abdestillirten Wasser setzt sich eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende geschmacklose in Alcohol und Aether in allen Verhältnissen lösliche Substanz, das Eugenin ab, welches mit der wasserfreien Nelkensäure isomer ist.

Mutternelken. In früherer Zeit waren auch die unreifen getrockneten Früchte unter dem Namen Anthophylli, Mutternelken, im Gebrauche. Ihr Geschmack und Geruch ist schwächer als der der Gewürznelken, denen sie an der Gestalt und Farbe gleichen, nur sind sie grösser und dicker, und schliessen einen schwarzbraunen fettglänzenden Kern ein.

---

144. Cassia fistula.

Röhrencassie.

Die ein Fuss und darüber langen, fast cylindrischen ungefähr zolldicken Gliederhülsen von Cassia fistula Linn., einem ostindischen Baume aus der Familie der Caesalpinieen, der auch in Afrika und Amerika cultivirt wird, sind braun oder schwarz, glatt, glänzend holzartig, nicht aufspringend, durch holzige Scheidewände in sehr viele einsaamige Fächer getheilt und enthalten nebst den scheibenförmigen sehr harten Saamen, ein schwarzes süsses, den Saamen umgebendes und festhaltendes Mark.

Hülsen mit gänzlich ausgetrocknetem Marke, welche beim Schüttlen klappern, sind beim Einkauf zurückzuweisen.

Handelssorten. Von diesem gegenwärtig selten gebrauchten Arzneimittel kommen im Handel gleichfalls mehrere Sorten vor, man unterscheidet die ostindische Röhrencassie, die aus langen grossen, dicken markreichen, dunkelbraunen Hülsen besteht und allen übrigen vorgezogen

wird, dann die kleinere dünnere, markärmere egyptische, endlich die amerikanische, von dieser kommt eine Sorte vor, die aus dünnen kaum ½ Zoll dicken und 1 — 1½ Fuss langen, aussen hellbraunen, mit einem fahlen Marke erfüllten Hülsen besteht, und einen ausgezeichnet herben Geschmack besitzt, man leitet sie von Cassia bacillaris ab; eine zweite von Cassia brasiliana stammende Sorte besteht aus 2 Fuss langen, 3 Zoll dicken, säbelförmig gekrümmten, rauhen, braun gefärbten, Gerbstoff reichen Hülsen, sie wirkt stärker purgirend als die egyptische. Das wässerige Extract des Fruchtmarkes, welches allein gebraucht wird und von dem ein Pfund Röhrencassie ungefähr 5 — 6 Unzen liefert, enthält in Aether löslichen harzigen braunen Farbstoff, gerbstoffartige Materien, Zucker, Gummi und Spuren von Kleber. Die Cassia marylandica enthält ekelhaft riechendes ätherisches Oel, einen gelben Farbstoff, einen purgirenden Stoff von gelbrother Farbe, Cassin genannt. Durch Auskochen des Markes mit Wasser wird die Pulpa Cassiae dargestellt, sie schimmelt leicht. Gute Röhrencassie soll die oben angegebenen Eigenschaften zeigen, sie darf kein sauer riechendes oder schmeckendes, moderiges oder schimmeliges Mark enthalten, von Insecten nicht zernagt sein.

Bestandtheile.

---

145. Castoreum.

Bibergail.

Die eigenthümliche salbenartige oder völlig harzige Thiersubstanz, welche in dem mit der Vorhaut communicirenden absondernden Follikelapparat enthalten ist, der bei dem Männchen sowol als bei dem Weibchen von Castor Fiber Linn., eines Säugethieres aus der Familie der Schwimmpfötler, das in Europa und im nördlichen Asien an Seen und Flüssen lebt, im Bauche zwischen dem After und den Geschlechtstheilen liegt.

Das Bibergail ist einzig von den in der alten Welt lebenden Thieren zu verwenden. In vorzüglicher Güte wird es bei uns von den Bibern, die an den Gestaden der Donau und Elbe, so wie an kleineren Flüssen und Seen Oesterreichs, Böhmens und Ungarns leben, erhalten; fehlt es an einheimischer Waare, so ist das polnische und russische (das Castoreum moscoviticum) zu kaufen. Es stellt doppelte, meist noch unter sich zusammenhängende Bälge von

mehr oder minder ungleicher Grösse dar, welche zuweilen mit zwei kleineren Bälgen, die eine salbenartige Masse (Bibergailfett) enthalten, verbunden sind; sie sind birnförmig, eiförmig, abgeplattet, von der Grösse eines Hühnereies bis fast zu der einer Faust, so dass ihre Länge ungefähr das Doppelte ihrer Breite beträgt, glatt, strotzend, wenig zusammengedrückt und nach dem Grade der Austrocknung mehr oder minder weich oder hart. Jeder Balg besteht aus vier Häuten, aus zwei äusseren, zähen, welche die Hülle ausmachen, und zwei inneren, die mehrere unregelmässige faltige Fortsätze bilden, in den Falten dieser letzteren befindet sich die officinelle Substanz; die Masse ist anfangs weich, nach dem Austrocknen wird sie trocken, pulverig, zerreiblich, ist dunkel, leberfarben oder schwarzbraun, von eigenthümlichem Geruche und harzigem, etwas scharfem bitterlichem Geschmacke.

Die weingeistige Lösung des echten Castoreums gibt in Wasser getröpfelt eine milchige Flüssigkeit, die sich nach Zusatz von wenig Ammoniakflüssigkeit wieder aufklärt.

Das amerikanische Castoreum, auch das canadische und englische genannt, welches vom Castor americanus Richardson, der im nördlichen Amerika heerdenweise lebt, gesammelt wird, ist zurück zu weisen.

Die Bälge sind viel kleiner, fast länglich, keilförmig zusammengedrückt, runzlicht, und haben eine dünnere mehr papierartige, in Blättchen kaum trennbare Umhüllung. Uebrigens ist der Geruch dieses Bibergails schwächer und der Geschmack mehr bitter.

Man hüte sich vor nachgemachten, mit einer harzigen Masse angefüllten Bälgen.

Allgemeine Bemerkungen.

Nach Weber's Untersuchungen ist das Bibergail das Absonderungsprodukt der gefässreichen Lederhaut des Praeputiums des Penis beim männlichen und der Clitoris beim weiblichen Biber, das sich in zwei sackförmigen Erweiterungen, welche die Bibergailbeutel bilden, ansammelt. Das Bibergail enthält die Epithelialzellen der Vorhaut und verdankt seinen Geruch kleinen aus concentrischen Ringen bestehenden Fettkügelchen; microscopische Bestandtheile desselben sind ferner noch Krystalle von kohlensaurem, kleesaurem und schwefelsaurem Kalk. Nach Weber's Vermuthung sind die kalkhaltigen Substanzen in den Bibergailbeuteln wahrscheinlich Niederschläge aus dem Harne. Nach Jannasch ist der Gehalt

Microscopische Bestandtheile.

an kohlensaurem Kalke keineswegs constant und kann nicht über die Aechtheit des Bibergailes entscheiden; er vermuthet ferner, dass die Verschiedenheiten des echten Bibergailes von der Jahreszeit abhängen, in welcher es von dem Biber gewonnen wird. Von März bis Juni, wo die Begattungszeit des Bibers fällt, hat dasselbe eine festere Consistenz, eine schwefelgelbe Farbe, die beim Trocknen in Braun übergeht; die wenige trübe gelbliche, stark riechende Flüssigkeit hinterlässt nach dem Eintrocknen eine nur wenig mit Säuren aufbrausende Masse. Von Juli bis Februar enthalten die Beutel etwa $^1/_3$ ihres Gewichtes an dieser Flüssigkeit, die ein weissliches Sediment von kohlensaurem Kalk absetzt, und beim Verdunsten einen schwach riechenden weisslichgelben Rückstand lässt. Uebrigens hängt das äussere Ansehen der Bibergailbeutel auch von der Behandlungsweise ab, der sie unterzogen werden. Das moscovitische Castoreum wird im Rauche getrocknet, es ist daher immer von Aussen braunschwarz, das bucharische Castoreum wird eingesalzen und ist daher von hellerer Farbe; bei ersterem fehlen meist die Fettbeutel, letztere sind in der Regel mit den Fettbeuteln noch versehen. Gewöhnlich kommen die beiden Beutel noch zusammengewachsen im Handel vor, ihr Gewicht variirt von 2 — 8 Unzen, im frischen Zustande gibt es auch pfundschwere Beutel. Die Grösse des Beutels steht keineswegs mit seinem Gehalte an Bibergail immer in geradem Verhältnisse; ja man hat Ursache, besonders wenn die Farbe des Inhaltes mehr licht ist, einen grösseren Gehalt an anorganischen Bestandtheilen in grösseren Beuteln zu vermuthen. Die äussere Bedeckung ist ziemlich stark, bis $^1/_3$ Linie dick, zähe, bei vorsichtigem Einschneiden lassen sich die einzelnen Umhüllungsmembranen in Blättern ablösen. Der Inhalt des Beutels ist je nach seinem Alter mehr oder weniger salbenartig weich, harzartig, zähe oder fest, zerreiblich, die Masse gelbbraun, rothbraun oder verschiedenfarbig gefleckt, matt, mehr oder weniger glänzend. Man hat in dem beim Trocknen gebildeten mittleren leeren Raume in den Bibergailbeuteln ein besonderes diagnostisches Merkmal der Echtheit zu finden geglaubt, indess ist die Bildung einer Centralhöhle rein von den äusseren Umständen abhängig, somit zufällig, sie bildet sich beim raschen Trocknen, wenn auf den Beutel kein äusserer Druck einwirkt. Das zuverlässigste Criterium für die Güte des Castoreums bleibt bisher immer noch der ganz eigenthümliche durchdringende Geruch und der stark ätherische schwach bitterliche lange anhaltende Geschmack. Durch

Verschiedenheiten je nach der Einsammlungszeit.

Aeusseres Ansehen.

Inhalt.

sie allein, nicht durch qualitative Reactionen mit Eisenchlorid, Ammoniak, Galläpfeltinktur u. s. w., lässt sich das moscovitische Castoreum vom amerikanischen unterscheiden.

In Wasser ist das Bibergail wenig löslich und erst nach längerer Digestion färbt es das Wasser braun. Höchst concentrirter Weingeist dagegen löst dasselbe zum grösseren Theile auf. Die

Chemische Bestandtheile.

chemischen Bestandtheile des Bibergails sind: 1. ätherisches Oel von gelbweisser Farbe, bald leichter, bald schwerer als Wasser, und durchdringendem Geruche, in Alcohol leicht löslich; 2. ein krystallinisches farbloses Fett, Castorin, wahrscheinlich mit Cholestearin identisch, das nicht verseifbar ist, in kochendem Wasser schmilzt, in Alcohol wenig, in heissem Aether leicht löslich ist; 3. Bibergailharz, nur löslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alcohol, in Alkalien, in Essigsäure. Lehmann analysirte 1) das frische deutsche, 2) das geräucherte russische, und 3) das amerikanische mit folgenden Resultaten:

		Nr. 1.	2.	3.
Aetherextract		7·4	2·5	8·249
Alcoholextract		67·7	64·3	41·34
Wasserextrat		2·6	1·9	4·795
Essigsäureextract	Kohlensaurer Kalk	14·2	18·5	21·365
	Eiweissartige Substanz	2·4	3·4	5·841
Unlöslich	Epithelium	5·7	9·4	18·41
	Häute			

Im deutschen Aetherextract fand L. Cholestearin, in deutschen und russischen trat mit Zucker und Schwefelsäure die purpurrothe (Gallen?) Reaction auf. Im russischen und amerikanischen Castoreum sind keine Krystalle von den oben angeführten Kalksalzen microscopisch zu entdecken, wohl aber durch chemische Reactionen nachweisbar. Carbolsäure fand L. im deutschen Castoreum nicht; Wöhler hat bekanntlich diese Säure und Salicin im amerikanischen Castoreum nachgewiesen und das Vorkommen von Benzoesäure darin bestätiget. Nach Brandes enthält das moscovitische Bibergail 2 %, das canadische 1 % ätherisches Oel, jenes 58·6, dieses 12·2 % Bibergailharz, das russische 2·5, das canadische kaum 1 % Castorin. Aus den flüchtigen Bestandtheilen des Bibergails scheint sich spirige Säure zu bilden, welche man zuweilen im Aqua Castorei antrifft.

Aufbewahrung.

Am zweckmässigsten wird Castoreum im getrockneten Zustande in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Im feuchten Zu-

stande darf die Aufbewahrung in luftdicht geschlossenen Gläsern nicht geschehen, weil hierdurch das Bibergail moderig und schimmlicht würde; in Papierkapseln verliert es allmälig den Geruch. Das Austrocknen darf aus gleichem Grunde nicht in der Wärme vorgenommen werden, sondern unter einer Glasglocke über Chlorcalcium.

Kriterien der Echtheit.

Das Castoreum unterliegt seines hohen Preises wegen vielfachen Fälschungen. Das canadische ist nahezu 30 Mal billiger als das moscovitische, es wird daher an solchen Substitutionen nicht fehlen. Befindet sich das Bibergail noch in dem Beutel, so lässt sich an der Beschaffenheit der Umhüllung, die sich wegen der dünnen Wandung bei dem canadischen nicht abblättern lässt, die Unterschiebung erkennen; der schwächere Geruch und mehr bittere als gewürzhafte Geschmack helfen die Diognose vervollständigen. Ist bereits die Masse herausgenommen, so kann nur mehr der Geruch und Geschmack allein für die Prüfung Anhaltspunkte geben. Die Löthrohrreaction ist eben so unzuverlässig wie die mit Reagentien auf nassem Wege; selbst die microscopische Untersuchung kann nur bei einer vergleichenden Analyse mit anerkannt echtem Castoreum sichere Anhaltspunkte geben. Ganz nach denselben Grundsätzen sind auch alle etwa vorkommenden Verfälschungen zu beurtheilen; manche derselben werden schon bei einer genaueren mechanischen Trennung offenkundig werden. Nicht immer zuverlässig sind die von der äusseren und inneren Beschaffenheit der Beutel von dem Fehlen oder Dasein von Scheidewänden und von einer Mittelhöhle u. s. w., von Farbe und Consistenz entlehnten Kriterien. Die Beachtung des Aschenrückstandes hat in so ferne einen Werth, als aus dessen Quantität die Menge der organischen Substanz abgeschätzt werden kann. Pareira fand im canadischen Castoreum nur 1·2% Asche, Brandes dagegen über 36% Salze, nach demselben Chemiker betragen im moscovitischen Castoreum die Salze nicht viel über 6%; die Menge der häutigen vom getrockneten und gepulverten Castoreum absiebbaren Substanzen beträgt nach Mohr 31·4% und der beim Trocknen sich ergebende Verlust 15·4%. Vergleicht man hiermit die von Lehmann erhaltenen analytischen Ergebnisse, so lernt man begreifen, welche Abweichungen in den Bestandtheilen des Bibergailes vorkommen können! — Grössere Mengen von anorganischen Bestandtheilen beweisen noch keineswegs eine absichtliche Verfälschung der Bibergailbeutel, denn sie können eben so gut pathologische Concretionen aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk sein.

146. Catechu.

Catechu.

Succus Catechu. Terra Catechu.

Das in Ostindien bereitete trockene Extract aus dem Holze von Mimosa Catechu Linn. und mehreren Accacien-Arten aus der Familie der Mimoseen wird in dunkel braunröthlichen Kuchen zu uns gebracht, welche auf dem Bruche abwechselnd hellere und dunklere Schichten zeigen.

Der Geruch fehlt, der Geschmack ist sehr zusammenziehend süsslich.

Es soll in verdünntem Weingeist grösstentheils löslich sein und mit Eisenchlorid unter graugrüner, keineswegs aber blauschwarzer Färbung getrübt werden.

Ueber Ursprung und Herkunft des Catechu herrscht noch viel Ungewissheit und überhaupt ist auch die Natur dieses Stoffes so unvollkommen bekannt, dass selbst über seine Löslichkeitsverhältnisse, seinen Geschmack u. s. w. widersprechende Angaben vorliegen. Als Sorten. Hauptsorten unterscheidet man die Gambirarten und die beiden eigentlichen Catechu: das bengalische und das Bambay-Catechu. Schon die charakteristischen Merkmale beider letzteren sind unwesentlich und schwankend, um so mehr jene, nach welchen die Droguisten die oben angeführten drei Hauptsorten in eine Menge von einzelnen Sorten unterscheiden. Die Beschreibung der Pharmacopöe passt zunächst auf das bengalische Catechu. Das Bombay-Catechu ist auf dem Bruche schwach fettglänzend, von gleichmässig brauner, aussen von zimmt- bis leberbrauner Farbe. Auch die Form, in welcher die verschiedenen Sorten vorkommen, bietet keine besonderen Anhaltspunkte zur Unterscheidung; das bengalische Catechu kommt in ziemlich schweren und festen grossen unregelmässigen, kuchenförmigen oder auch undeutlich würfelartigen Brocken, häufig auch in länglich runden, 3 Zoll langen, 2 Zoll breiten, 1½ Zoll dicken Stücken vor, deren Bruchfläche wie marmorirt erscheint. Das Bombay-Catechu findet sich in unregelmässigen, ungleich grossen, oft viereckigen, oben oft gewölbten Stücken, oder in runden, plattgedrückten, kuchenförmigen, 3—4 Unzen schweren Broden vor, es ist

fester als das vorige, weniger brüchig, dunkler an Farbe. Das Gambircatechu kommt in verschiedenen Formen und Handelssorten vor, meist in würfelförmigen zollhohen, trockenen, leichten, zerreiblichen Stücken von mattem, erdigem Bruche und brauner, im Inneren rostgelbgraulicher Farbe. Der Geschmack ist anfangs rein, zusammenziehend, hinten nach nicht unangenehm süsslich, keineswegs bitter. Es gibt auch ein fast weisses Gambir, diese Sorte soll der vorgenannten dadurch ähnlicher gemacht werden, dass man dieselbe mit 1 % doppeltchromsaurem Kali zusammenschmilzt (?).

Eigenschaften und chemische Bestandtheile.

Die Catechusorten lösen sich in kaltem Wasser nur theilweise, in heissem Wasser oder in Alcohol lassen sie einen Rückstand von wenigen Procenten, der meist aus erdigen Theilen oder aus anhängenden Blättern und Saamen besteht. In der Wärme erweicht das Catechu und wird knetbar, in stärkerer Hitze zersetzt es sich und hinterlässt nach der Verbrennung 3 bis 8 Procent Asche. Die wichtigsten chemischen Bestandtheile, welche dem Catechu eine ausgedehnte Anwendung in der Gerberei verschafft haben, sind die Catechugerbsäure und das Catechin, auch Catechusäure und Tanningensäure genannt. Die beiden Säuren verhalten sich zu einander gerade so wie die Galläpfelgerbsäure zur Gallussäure, von diesen sind sie durch die Eigenschaft unterschieden, Eisenoxydsalze graugrün zu färben. Der Gehalt an diesen Bestandtheilen ist in den verschiedenen Catechusorten des Handels sehr wechselnd, manche Sorten enthalten über 60 % Catechugerbsäure, andere enthalten kaum halb so viel. Diese Säure lässt sich aus dem Catechu ganz auf dieselbe Art wie die Galläpfelgerbsäure aus den Galläpfeln durch Aether im Verdrängungsapparate darstellen. Sie ist gelblich gefärbt, der Galläpfelgerbsäure in allen ihren Eigenschaften sehr ähnlich, nur erzeugt sie in Brechweinsteinlösungen keinen Niederschlag. Auch in ihrer Zusammensetzung stimmt sie in so ferne mit der Galläpfelgerbsäure überein, dass sie gleichfalls ein Kohlehydrat als Paarling enthält; die wasserfreie Säure ist $C_{48}H_{26}O_{26}$. Die Catechusäure — Catechin — ist die Gallussäure der Catechugerbsäure, aus der sie als Zersezungsproduct entsteht, unter denselben Umständen wie sich Gallussäure bildet. Nebst den beiden angeführten Säuren enthält das Catechu noch Gummi, Kalk, Thonerde, Sand, manche Sorten auch Stärke. Die Güte des Catechu ergibt sich aus dem Ansehen, dem Geschmacke und der Löslichkeit. Man hüte sich vor bereits gebrauchtem Catechu, welches betrüglicher Weise wieder in den

Kriterien der Güte.

Handel gesetzt wird; das Catechu darf nicht zu viele sandige Theile oder Blätter, Saamen u. s. w. beigemengt enthalten und soll sich in wässerigem Weingeiste bis auf einen geringen Rückstand vollkommen lösen; es muss Eisenoxydsalze graugrün färben und sich gegen Brechweinsteinlösung indifferent verhalten.

Manche Pharmacopöen, z. B. die französische, schreiben ein Catechu depuratum vor, das durch Auflösen der Handelswaare und Eindampfen der filtrirten Lösung gewonnen wird.

---

147. Cera alba.

Weisses Wachs.

Das gelbe Wachs, welches durch die Sonnenbleiche unter häufigem Besprengen mit Wasser seiner gelben Farbe beraubt ist, stellt das mehr feste, brüchige, schwächer riechende weisse Wachs dar.

---

148. Cera flava.

Gelbes Wachs.

(Cera citrina.)

Die feste Substanz der von Apis mellifica Linn., einem Insekte aus der Ordnung der Hautflügler gebauten Waben, wenn sie durch Auspressen und Kochen mit Wasser vom Honige befreit, in der Wärme geschmolzen, colirt und erstarrt ist, ist dicht, wenig zähe, in der Handwärme klebend, in der Kälte brüchig, von Honig-Geruch.

Allgemeine Eigenschaften.

Das gelbe Wachs ist in Hinsicht seiner Farbe verschieden, blass-, schwefel-, röthlichgelb, zuweilen ins Grünliche oder Graue ziehend, im Bruche trocken, körnig und an den Kanten splitterig, nicht sehr knetbar, frisch, von lieblichem Honiggeruche, oft ist die untere Fläche noch unrein, bröcklich. Das gelbe Wachs wird durch Umschmelzen in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Weinstein (¼ %) zuerst geklärt, dann durch Abfliessenlassen über

eine immer nass erhaltene Walze gebändert, endlich am Sonnenlichte gebleicht.

Das künstliche Bleichen mittelst Chlorkalk, Chlor, Salpetersäure oder einem Gemische aus salpetersaurem Natron und Schwefelsäure liefert keine haltbare Weisse und das Wachs fällt bald ab. Das gebleichte Bienenwachs ist durchscheinend, knetbar, in der Kälte brüchig, sein Schmelzpunkt erhöht sich auf 70 %, während das gelbe Wachs bei 62 ° schmilzt.

Chemische Bestandtheile.

Ueber die Zusammensetzung des Wachses ist man noch nicht im Reinen, es ist entschieden, dass das Bienenwachs ein Gemenge in sehr ungleichen Verhältnissen von zwei (oder drei) Substanzen ist, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass es Wachs gibt, welches nur den einen oder andern der beiden im Wachs am beständigsten vorkommenden Körper enthält. Hierauf deutet schon das abweichende Löslichkeitsverhältniss in Weingeist. Bostock untersuchte ein Wachs, das in weniger als 20 Theilen Weingeist löslich war, nach Boullay ist das Wachs in 20·6 Theilen, und nach Chevreul in 50 Theilen siedenden Weingeistes löslich. Den in Alcohol leichter löslichen Bestandtheil des Bienenwachses nannte man Cerin, den schwerlöslichen Myricin. Nach Lewy ist in dem Alcohole, welcher das Cerin aufgenommen hat, noch ein bei 28 ° schmelzender schon in kaltem Alcohol löslicher weicher, bisher noch nicht genauer untersuchter Körper enthalten — das Cerolin, welches 4 bis 5 % des Wachses beträgt. Nach Brodie ist das Cerin eine unreine fette Säure — Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$, welche Spuren einer anderen fetten Säure und wechselnde Mengen Myricin beigemengt enthält. Die Cerotinsäure findet sich nicht blos im Bienenwachs, sondern ist auch im chinesischen Wachs enthalten, im letzteren an den Aether des dieser Säure entsprechenden Alcohols gebunden. Uebrigens ist die Cerotinsäure, welche gewöhnlich 22 % des Wachses beträgt, nicht als constanter Bestandtheil desselben zu betrachten. Brodie konnte in einem Bienenwachse von Ceylon und im Wachse von wilden Bienen keine Cerotinsäure auffinden. Die reine Cerotinsäure ist flüchtig, die unreine wird zersetzt. Das reine Myricin schmilzt bei 72 °, lässt sich durch Schmelzen mit Kalihydrat und durch anhaltendes Kochen mit conc. Kalilauge verseifen und dadurch in einen Alcohol — Melissin — $C_{60}H_{62}O_2$ und eine fette Säure, die Palmitinsäure, zerlegen. Das Myricin ist sonach eine Verbindung von Palmitinsäure mit dem Aether des Melissinalcohols; unter den Verseifungsproducten des rohen

Myricin finden sich aber noch fremde, bisher nicht genauer untersuchte Substanzen, theils saurer, theils indifferenter Natur, welche wahrscheinlich vom Ceroleïn abstammen. Das Ceylonische Bienenwachs, welches Brodie untersuchte, bestand fast blos aus Myricin.

Das Wachs löst sich in Aether nicht völlig, vereinigt sich aber mit den fetten Oelen und den Fetten des Thier- und Pflanzenreiches, löst sich in Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen. Es unterliegt vielfachen Verfälschungen, unter welchen die mit Stearin- oder Palmitinsäure die am schwierigsten nachweisbare ist. Das beste Verfahren ist das von Overbeck empfohlene, der das zu prüfende Wachs mit einem Ueberschusse von wässerigem kohlensauren Natron (1 Theil Salz auf 50 Theile Wasser) einige Minuten kocht, dann zum Seifenleim Alcohol fügt, bis er sich klar löst, er trennt nach dem Erkalten das Wachs, wäscht es mit Wasser, trocknet es und bestimmt aus dem Gewichtsverluste die Menge des Fälschungsmittels. Die Fälschung mit Erbsenmehl, erdigen Theilen, Schwefel wird an dem Rückstande entdeckt, welcher beim Auflösen des Wachses im Terpentinöl bleibt. Beigemischte Harze nimmt kalter verdünnter Weingeist auf und scheidet sie auf Wasserzusatz als Trübung wieder ab. Oft wird das Wachs mit viel Wasser imprägnirt vorgefunden, durch wiederholtes Schmelzen mit Wasser und beständigem Umrühren lässt sich eine Unze Wasser einem Pfunde Wachs beimengen. Erwärmt man solches Wachs gelinde in einem trockenen Proberöhrchen, so beschlägt sich dasselbe mit Wasserdunst.

Kriterien der Reinheit.

---

149. Ceratum Cetacei.

Wallrathcerat.

Emplastrum Spermatis Ceti.

℞

Weisses Wachs
Hammeltalg } . . . . . *von jedem ein Pfund.*

Spermacet
Schweineschmalz } . . . . *von jedem ein halbes Pfund.*

Die bei gelinder Wärme geschmolzene und colirte Masse giesse in Papierkapseln aus.

Es sei sehr weiss, nicht im geringsten ranzig.

Dieses Cerat wird in den verschiedenen Pharmacopöen je nach den relativen Mengen seiner Bestandtheile von sehr abweichendem Consistenzgrade dargestellt, am häufigsten schmilzt man gleiche Theile Wachs, Spermacet und Mandel- oder Olivenöl zusammen; bei einem Ueberschusse an Oel, mit Alcanawurzel gefärbt und einem ätherischen Oele parfümirt, dient es als Lippensalbe.

---

150. Ceratum citrinum.

Gelbes Cerat.

Emplastrum citrinum.

℞

Terpentin
Hammeltalg } . . . . . *von jedem ein halbes Pfund.*

Fichtenharz . . . . . *ein Pfund.*

Gelbes Wachs . . . . . *zwei Pfund.*

Die zusammengeschmolzene und colirte Masse giesse in Tafeln aus.

Um eine schönere gelbe Farbe zu erhalten, setzt man der Masse Curcumäpulver zu.

---

151. Ceratum fuscum.

Braunes Cerat.

Unguentum fuscum.

℞

Einfaches Diachylon-Pflaster . . . . . *ein Pfund.*

Erhitze es unter beständigem Umrühren, bis es schwarzbraun geworden ist, dann füge hinzu:

Gelbes Wachs
Hammeltalg } . . . . . *von jedem vier Unzen.*

Schweineschmalz . . . . . *sechs Unzen.*

Ist alle Feuchtigkeit verzehrt, so giesse die Masse in Tafeln aus.

Dieses Cerat verliert bei der Aufbewahrung seine braune Farbe und wird blässer, man pflegt daher demselben schwarzes Pech zuzusetzen, was zur Erhaltung der dunkeln Farbe beiträgt.

---

152. Ceratum ad labia flavum.

Gelbes Lippencerat.

Unguentum labiale.

℞

Frische Butter . . . . . *zwei Pfund.*

Kleine Rosinen . . . . . *vier Unzen.*

Knete sie mit . . . . . *der nöthigen Menge*

Brunnenwasser

zu einen weicheren Brei, der bei gelindem Feuer, bis alle Feuchtigkeit verzehrt ist, auszukochen und dann durch Leinwand zu seihen ist, endlich setze hinzu

gelbes Wachs . . . . . *acht Unzen.*

Die colirte und etwas abgekühlte Masse giesse in Papierkapseln aus.

---

153. Ceratum ad labia rubrum.

Rothes Lippencerat.

℞

Frische Butter . . . . . *ein Pfund.*

Kleine Rosinen . . . . . *zwei Unzen.*

Knete sie mit . . . . . *der nöthigen Menge*

Brunnenwasser

zu einem dünneren Brei, der bei gelindem Feuer bis zur Verzehrung aller Feuchtigkeit auszukochen und durch Leinwand zu seihen ist, hierauf werde hinzugefügt

gepulverte Alkannawurzel . . . . . *eine halbe Unze.*

Weisses Wachs . . . . . *vier Unzen.*

Bringe die Masse bei gelindem Feuer zum Schmelzen und nachdem sie colirt ist, giesse sie in papierene Kapseln aus.

---

154. Cetaceum.

Spermacet (Wallrath).

Die eigenthümliche fette Thiersubstanz, welche in den Höhlen des Hinterhauptes und dem unter der Haut befindlichen Rückenkanale von Physeter macrocephalus Linn., eines Thieres aus der Ordnung der Cetaceen, enthalten ist, wird durch Auswaschen vom Blute gereiniget und vom anhängenden Oele befreit.

Das käufliche Spermacet ist eine sehr weisse, glänzende, blätterige, halbdurchsichtige Masse, die sich schlüpfrig anfühlt, brüchig, fast geruch- und geschmacklos ist. Es soll bei 40 ° R. schmelzen.

Gelbes ranziges Spermacet ist zurück zu weisen.

Gewinnungsweise.

Der Wallrath findet sich mit anderen Fetten gemengt in besonderen Höhlungen im Kopfe von einigen Physeter-, Balaena- und Delphinusarten. Man erhält denselben, indem man das aus diesen Höhlungen nach dem Tode des Thieres entnommene Fettgemisch erkalten lässt, dann den öligen Theil theils durch Coliren, theils durch Auspressen, endlich durch Behandeln der Masse mit verdünnter heisser Kalilauge trennt und den krystallinischen Rückstand in heissem Wasser umschmilzt und so gereinigt in den Handel bringt.

Eigenschaften

Er stellt eine schneeweisse durchscheinende, spröde, fett-glänzende, sich talgähnlich anfühlende Masse dar, die je nach dem Grade ihrer Reinheit entweder unter oder wenig über 50 ° C. schmilzt und sich bei abgehaltener Luft bei 360 ° C. unzersetzt destilliren lässt. Auf Tuch macht er keinen Fettfleck. Mit einigen Tropfen Alcohol befeuchtet lässt er sich leicht pulvern. Kalter Alcohol nimmt aus demselben ein farbloses oder sich gelb färbendes Oel auf. In siedendem Weingeiste ist der Wallrath schwer löslich, beim Erkalten der Lösung scheidet sich derselbe wieder krystallinisch aus. Aether löst ihn schon in der Kälte, flüchtige und fette Oele lösen in der Wärme den Wallrath in grösserer Menge, als bei gewöhnlicher Temperatur. Mit wässeriger Kalilauge verseift sich der Wallrath sehr langsam, mit weingeistiger dagegen rasch und vollständig. — Ueber die Bestandtheile des Wallrathes selbst herrscht noch manche Ungewissheit. Man hatte denselben für cetylsaures Cetyloxyd gehalten und diese Verbindung Cetin genannt. Man stellte sie durch 2

Bestandtheile.

bis 3maliges Auskochen des Wallrathes mit Alcohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether rein dar. Neuere Untersuchungen von Heintz haben gezeigt, dass die Zusammensetzung des Wallrathes nicht so einfach und das Cetin eine gemengte Substanz sei, welche sich bei der Verseifung einerseits in Aethal, andererseits in fette Säuren und zwar in Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure zerlegen lasse; nebst diesen Aethalfetten enthält aber der Wallrath noch eine geringe Menge von Fetten, welche bei der Verseifung Glycerin geben und ein in Alcohol schwer lösliches indifferentes Oel, über dessen Eigenschaften und Ursprung noch nichts Näheres bekannt ist. Das Aethal gehört der Reihe der Alcohole an, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $C_nH_{n+1}O + HO$ ausgedrückt werden kann, man nennt es daher auch Cetyloxydhydrat; im Wallrath ist der Aether dieser Verbindung das Cetyloxyd enthalten, welches bei der Verseifung durch Aufnahme von Wasser in Cetyloxydhydrat übergeht. Das Aethal ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 50°, kocht bei einer 300° übersteigenden Temperatur, ist aber mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig und verdunstet schon zum Theile bei der Verseifung; in Alcohol ist es sehr leicht löslich. Man hat aus dem Aethal eine grosse Reihe von Verbindungen dargestellt, welche den ähnlichen Verbindungen des Weinalcohols und des Holzgeistes entsprechen. Heintz schliesst aus dem Umstande, dass beim Erhitzen des Aethals mit Kalikalk Stearin- und Palmitinsäure erhalten wird, dass das Aethal selbst ein Gemenge von zwei Substanzen sei, er behält für die eine, welche Palmitinsäure liefert, die Benennung Aethal bei, die andere zur Bildung von Stearinsäure Anlass gebende aber belegt er mit dem Namen Stethal und gibt ihr die Formel $C_{36}H_{37}O + HO$. Das flüssige Fett des Wallrathes enthält Physetölsäure $C_{32}H_{30}O_4$, Valeriansäure, Glycerin und das demselben beigemischte Ammoniak enthält kleine Mengen Trimethylamin.

Kriterien der Echtheit.

Der Wallrath kommt in der Regel im Handel unverfälscht vor, er verträgt auch keine fremdartige Beimischung, ohne zugleich seine charakteristischen Merkmale zu verlieren. Zusatz von Wachs und fetten Säuren macht ihn weniger zerreiblich, undurchsichstig, überdiess steht weisses Wachs in zu hohem Preise, als dass sich eine Fälschung lohnte. Ranziges Spermacet verräth sich durch den Geruch. Von Amerika aus ist ein Spermacet in den Handel gebracht worden, das sich als Stearinsäure erwies.

155. Chininum citricum.

Citronsaures Chinin.

℞

Schwefelsaures Chinin . . . . . *nach Belieben.*

Löse es unter Hinzufügen von . . . . . *einigen Tropfen*

verdünnter Schwefelsäure

in *zwanzig Theilen*

destillirtem Wasser.

In die Lösung tröpfle

reine Ammoniakflüssigkeit . . . . . *so viel nöthig ist*

zur vollständigen Fällung.

Den abgeschiedenen Niederschlag sammle auf einem Filter, wasche ihn mit . . . . . *der kleinsten Menge*

destillirtem Wasser

und sättige ihn hierauf mit einer Auflösung von

Citronsäure.

Die eingedampfte Flüssigkeit werde zum Krystalliren gebracht, die getrockneten Krystalle werden aufbewahrt.

Die weissen, zarten, nadelförmigen, bitter schmeckenden, in Wasser wenig löslichen Krystalle seien von allen Verunreinigungen frei.

Erläuterungen.

Das citronensaure Chinin ist in letzter Zeit als Arzneimittel vielfach angerühmt worden. Seine Darstellung unterliegt keinen Schwierigkeiten, es kann aus dem schwefelsauren Chinin durch Zerlegen mit citronsaurem Kalk oder aus dem reinen Chinin durch Sättigen mit Citronsäure bereitet werden. Die Pharmacopöe hat letzteres Verfahren adoptirt. Da in der Apotheke nicht reines Chinin, sondern nur dessen Salze vorräthig gehalten werden, so lässt die Pharmacopöe zunächst reines Chinin aus dem schwefelsauren Salze darstellen. Man löst zu diesem Ende das schwefelsaure Chinin in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und tröpfelt unter beständigem Umrühren so lange Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Die saure Chininlösung darf nicht zu concentrirt, aber auch nicht zu verdünnt angewendet werden. Im ersteren Falle gesteht bei der Fällung mit Ammoniak die ganze Masse zu einem dicken Brei, der sich nicht leicht auswaschen lässt, im letzteren Falle bleibt Chinin in der wäs-

serigen Lösung. Das von der Pharmacopöe empfohlene Verhältniss 1 : 20 ist ganz entsprechend. Den erhaltenen Niederschlag lässt man absetzen, giesst hierauf die überstehende ammoniakalische Flüssigkeit ab, spült den Niederschlag mit destillirtem Wasser auf ein angenetztes Filter, lässt gut abtropfen und wäscht einige Male mit kaltem Wasser nach, bis die alkalische Reaction nahezu verschwindet. Durch Auspressen des am Filter befindlichen Niederschlages zwischen Filtrirpapier sucht man die letzten Reste der Flüssigkeit zu entfernen. Man bringt hierauf den Niederschlag in ein Becherglas, vermischt ihn mit etwa der 10fachen Gewichtsmenge Wasser, bringt die Mischung zum Kochen und setzt dann tropfenweise eine Lösung der Citronsäure so lange zu, bis man eine ganz klare Flüssigkeit erhalten hat. Man filtrirt auf einem zuvor angewärmten Trichter die siedend heisse Lösung ab. Beim Erkalten setzen sich zarte, zu Drusen sich vereinigende Krystallnadeln ab, welche gesammelt und zwischen Filtrirpapier getrocknet werden, die Mutterlauge wird durch weiteres Verdunsten zum Krystallisiren gebracht. Die Ausbeute beträgt ein geringes mehr als die zur Bereitung verwendete Gewichtsmenge vom schwefelsauren Chinin. Durch Wechselzersetzung des schwefelsauren Chinins mit citronsaurem Kalk lässt sich gleichfalls das citronsaure Chinin erhalten, man tröpfelt zu diesem Ende zu einer siedend heissen Auflösung des schwefelsauren Chinins in Wasser so lange eine Lösung von saurem citronensauren Kalk, als noch ein Niederschlag entsteht, bringt die Masse zum Kochen und filtrirt siedend heiss. Den auf dem Filter bleibenden Gyps kocht man entweder mit Wasser aus, um das beigemengte citronsaure Chinin vollends auszuziehen, oder man süsst denselben mit heissem Weingeiste aus. Das Filtrat dampft man zum Krystallisiren ein, die Krystalle löst man in heissem Wasser, um sie durch wiederholte Krystallisation rein zu erhalten.

Eigenschaften. Das citronsaure Chinin löst sich in kochendem Wasser leicht in kaltem Wasser sehr schwer, freie Citronsäure vermehrt die Löslichkeit in Wasser nicht erheblich; in Weingeist ist das citronsaure Chinin etwas leichter löslich, in Aether aber ist es fast unlöslich.

Die Untersuchung dieses Präparates auf seine Echtheit wird einerseits nach dem bei Citronsäure pag. 55 angegebenen, andererseits nach dem bei Chininum sulfuricum weiter zu erörternden Verfahren geführt.

156. Chininum hydrochloricum.

Chlorwasserstoffsaures Chinin.

(Chininum muriaticum.)

℞

Schwefelsaures Chinin . . . . . *eine Unze.*

Löse es in

siedend heissem destillirten Wasser . . . *vierzig Unzen.*

Setze hinzu eine Lösung, die aus

Chlorbaryum . . . . . *zwei Drachmen neun Gran*

und

heissem destillirten Wasser . . . . . *einer Unze*

bereitet ist.

Die Mischung koche eine Viertelstunde lang, dann filtrire den schwefelsauren Baryt ab und wasche ihn mit heissem Wasser aus.

Die filtrirte Flüssigkeit wird bei sehr gelinder Wärme verdunstet und durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht, die Krystalle reiniget man durch Umkrystallisiren.

Es seien weisse, nadelförmige, seidenglänzende, sehr bitter schmeckende Krystalle, die sich in 20 Theilen siedendem Wasser lösen. Sie sollen rein von schwefelsaurem Chinin, von Chlorbaryum und anderen Beimengungen sein.

Erläuterungen.

Nach der Vorschrift der Pharmacopöe wird zur Zerlegung des schwefelsauren Chinins genau die stöchiometrische Menge von Chlorbaryum angewendet, so dass sich gerade zu durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile schwefelsaurer Baryt und salzsaures Chinin bildet; da das Barytsalz unlöslich, das Chininsalz dagegen in der vorhandenen Wassermenge löslich ist, so lassen sich beide Verbindungen von einander trennen, und aus der Lösung des salzsauren Chinins in Wasser kann durch fortgesetztes Verdunsten letzteres vollständig gewonnen werden. Der Vortheil dieses Verfahrens gegenüber dem in der preussischen Pharmacopöe empfohlenen, nach welchem eine überschüssige Menge Chlorbaryum zur Zersetzung des schwefelsauren Chinins verwendet werden soll, liegt auf der Hand. Während bei ersterem Verfahren aus der Lösung des salzsauren Chinins dieses durch Krystallisation fast vollständig gewonnen werden kann, erhält man bei letzterem Verfahren eine Chlorbaryum hältige Mutterlauge, welche so verunreinigte Krystalle des

salzsauren Chinins liefert, dass sie nicht mehr als solche verbraucht werden dürfen. Die praktische Lehre ist also die, lieber vom schwefelsauren Chinin, als vom Chlorbaryum einen kleinen Ueberschuss anzuwenden, denn die Verunreinigung des salzsauren Chinins mit schwefelsaurem Chinin hat bei Weitem weniger zu sagen, als die mit Chlorbaryum. Bei den von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Mengen von destillirtem Wasser kann die Wechselzersetzung beider Salze vollständig erfolgen, nimmt man dagegen weniger Wasser, als zur Lösung des schwefelsauren Chinins erforderlich ist, so muss folgeweise auch die Zersetzung des schwefelsauren Chinins durch das Chlorbaryum unvollständig erfolgen. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe wird die Mischung eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten, es soll dadurch die Wechselwirkung beider Salze auf einander und zugleich die dichtere Ausfällung des schwefelsauren Baryts begünstiget und die Ausscheidung von unzersetztem schwefelsauren Chinin vermieden werden, welche bei einer erkaltenden Lösung bald eintreten würde.

Schon aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle von salzsaurem Chinin aus; die davon abgegossene Flüssigkeit kann unbedenklich im Wasserbade zur weiteren Krystallisation eingedampft werden, die Bildung einer harzartigen, nicht krystallirbaren Masse hat man bei dieser Temperatur nicht zu besorgen. Die Ausbeute beträgt nach der stöchiometrischen Berechnung das Aequivalent des schwefelsauren Chinins ($C_{40}H_{24}N_2O_4 + SO_3HO + 8$ aq.) = 445 angenommen für eine Unze schwefelsaures Chinin 6 Drachmen 48 Gran salzsaures Chinin $C_{40}H_{24}N_2O_4 + HCl + 2$ aq. In der Praxis wird man etwas weniger erhalten. Die von den Aerzten gemachte Beobachtung, dass das salzsaure Chinin wirksamer als das schwefelsaure sei, findet in den Aequivalenten dieser beiden Salze ihre ganz einfache Erklärung. 378 Gwthle. salzs. Chinin enthalten eben so viel Chinin (also von dem wirksamen Bestandtheile), als in 445 Gwthle. schwefels. Chinin enthalten ist, oder, um vergleichbarere Zahlen aufzustellen, 100 Gwthle. des salzs. Chinins enthalten 85·7, des schwefelsauren dagegen nur 72·8 Gwthle. Chinin, somit ist dieselbe Gewichtsmenge schwefelsauren Chinins nahe um $^1/_8$ ärmer an Chinin, als die gleiche Quantität von salzsaurem Chinin, und 7 Gwthle. von jenem sind 6 Gwthlen. von diesem, bezüglich des Chiningehaltes und somit auch hinsichtlich der arzneilichen Wirkung äquivalent.

Das salzsaure Chinin krystallisirt dem schwefelsauren Chinin ähnlich in sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich in Wasser etwas leichter als das schwefelsaure Chinin, bildet unter Aufnahme von noch 1 Aeq. Salzsäure saures salzsaures Chinin, wogegen nach Strekers neuesten Untersuchungen das officinelle Salz, als das neutrale Salz betrachtet werden muss, da die Menge von Chinin, welche 1 Aeq. Kali zu vertreten vermag, durch $C_{40} H_{24} N_2 O_4$ und nicht wie man bisher angenommen hatte, durch $C_{20} H_{12} N O_2$ dargestellt wird. Eigenschaften.

Auch die Prüfung dieses Chininsalzes wird nach dem beim schwefelsauren Chinin anzugebenden Verfahren ausgeführt, nur dass man als den einen Bestandtheil Salzsäure nachzuweisen hat, was in der bereits pag. 78 angegebenen Weise geschieht. Anorganische Beimengungen, insbesondere Chlorbaryum, bleiben beim Verbrennen einer Probe auf dem Platinblech als Rückstand. Prüfung.

---

157. Chininum sulfuricum.

Schwefelsaures Chinin.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es stellt sehr zarte, leichte, nadelförmige, schneeweisse, seidenglänzende, etwas biegsame Nadeln von sehr bitterem Geschmacke dar, die sich in 750 Theilen kaltem, in 30 Theilen siedendem Wasser, in 60 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und kaum in Aether lösen, in trockener Luft und in gelinder Wärme verwittern. Sie geben mit Wasser nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure eine klare bläulich schillernde Flüssigkeit. Mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum ihre weisse Farbe.

Es darf nicht mit Gyps, Kreide, Magnesia, Borsäure, Stearinsäure, Zucker, Stärke, Mannit, Cinchonin oder Salicin vermengt sein.

Die Darstellung des schwefelsauren Chinins ist vortheilhaft nur im Grossen auszuführen, und wollte man auch von der unverhältnissmässig kostspieligeren Gewinnungsweise im Kleinen ganz absehen, die Darstellung des Chinins in Apotheken würde schon deshalb scheitern, weil der Bezug von der hierzu geeigneten Chinarinde aus Fabriksmässige Erzeugung.

dem Detailhandel mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, und insbesondere der kleine Landapotheker selbst mit den grössten Opfern echte China Calisaya sich schwer verschaffen könnte.

Für die Bereitung des schwefelsauren Chinins gibt es eine Menge von Vorschriften, am häufigsten stellt man dasselbe in folgender Weise dar. Grob gepulverte Königschinarinde wird mit schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser in hölzernen Bottichen ohne Anwendung von Wärme 24 Stunden lang macerirt, dann die Flüssigkeit abgelassen, der Rückstand ausgepresst und dann einer neuen Maceration unterzogen. Hierdurch wird es möglich, mit kleinen Flüssigkeitsmengen vortheilhaft zu arbeiten. Die Flüssigkeit von der zweiten Maceration dient immer zum Ausziehen einer neuen Portion Chinarinde. Die gesammelten geklärten Flüssigkeiten werden, wenn das Ansziehen der Chinarinde mit Schwefelsäure geschah, mit Natronlauge, bei Anwendung von Salzsäure dagegen mit dünner Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der hierbei erhaltene — in letzterem Falle — kalkhaltige Niederschlag wird auf Filtern gesammelt, mit kaltem Wasser etwas gewaschen, ausgepresst, getrocknet und hierauf mit heissem Alcohol ausgezogen. Die alcoholische Lösung wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit etwas Wasser vermischt, dann Behufs der Gewinnung des Alcohols der Destillation unterworfen, den Rückstand giesst man in Schalen, lässt bei gelinder Wärme den Weingeist völlig abdunsten, neutralisirt vorsichtig die freie Schwefelsäure mit Ammoniak und überlässt dann die Lösung der Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle werden durch Auspressen von der Mutterlauge befreit und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlaugen werden bei nachfolgenden Arbeiten wieder zum Ausziehen der Chinarinden benützt. (Ueber die Ausbeute vergl. Cortex Chinae.)

Da die Auszüge der Chinarinden stark gefärbt sind und die Farbstoffe auch den Chinabasen hartnäckig anhängen, so gehen die meisten Modificationen bei der Darstellung der Chinabasen darauf hinaus, die Farbstoffe zu entfernen. Man zieht aus gleichem Grunde zur Fällung der Chinabasen aus dem sauren Auszug die alkalischen Erden (Kalk, Magnesia) den Alkalien vor, denn diese bilden mit den Farbstoffen und der Chinagerbsäure lösliche, jene dagegen unlösliche Verbindungen. Man hat zur Entfärbung nebst der Thierkohle die Fällung mit essigsaurem Bleioxyd, mit Zinnchlorür empfohlen, man hat vorgeschlagen, die Rinde, bevor man sie mit Säure auszieht, mit Alkali zu behandeln u. dgl. Thiboumerey wendet statt des Alcohols bei der Chininfabrication fette Oele, Terpentinöl und Steinöl, an, indem er den Kalkniederschlag zuerst mit einer Säure behandelt, dann mit Ammoniak fällt, endlich den Niederschlag mit einem fetten Oele auszieht, welches die braune Materie zurücklässt. Rabourdin fällt den schwefelsauren Auszug der Rinden mit Kali und schüttelt die Mischung mit Chloroform; das die Chinabasen enthaltende Chloroform wird abdestillirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, die das Chinaroth zum Theil ungelöst zurücklässt. Die salzsaure Lösung wird vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so lange noch braune Flocken von Chinaroth sich ausscheiden, man filtrirt hierauf die Flüssigkeit und fällt aus dem Filtrate die Basen durch überschüssiges Ammoniak.

Nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise unterscheidet man ein basisches und ein neutrales schwefelsaures Chinin. Das sogenannte basische ist das Arzneicipräparat. Nach Streckers neuesten Untersuchungen ist aber das bisher als basisch gehaltene Salz das neutrale und das bisher für neutral gehaltene ein saures Salz. Das Chinin hat die Formel $C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4$ und in Verbindung mit 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat und 8 Aeq. Krystallwasser stellt es das officinelle Salz dar. Die Menge des Krystallwassers wird aber von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben; nach Regnault enthält es 7 Aeq. Da aber diese Verbindung an der Luft so ausserordentlich leicht verwittert, so ist es schwer, dasselbe von einem constanten Wassergehalt zu erhalten. Das an trockener Luft vollkommen verwitterte Salz enthält noch 2 Aeq. Krystallwasser. Strecker macht daher den Vorschlag, dieses verwitterte Salz als das officinelle anzunehmen, weil nur dieses in Apotheken leicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Eigenschaften.

Bezüglich der übrigen Eigenschaften des schwefelsauren Chinins ist zu erwähnen, dass es beim Erhitzen leicht schmilzt, bei stärkerem Erhitzen sich schön roth färbt, endlich mit rauchender Flamme verbrennt, die blasige Kohle verglüht zuletzt in starker Rothgluth, ohne einen Rückstand zu lassen. — Das saure Salz wird aus dem neutralen durch Zusatz von überschüssiger Säure erhalten, es bildet kleine vierseitige Prismen, reagirt sauer, löst sich in 11 Theilen Wasser und in wässerigem Weingeist, verwittert an der Luft.

Um die Reinheit des schwefelsauren Chinins beurtheilen zu können, ist eine genauere Kenntniss des reinen Chinins nöthig.

Das Chinin $C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4$ wird aus seinen Salzen durch Fällung mit einem stärkeren Alkali als weisser, beim Erwärmen zusammenbackender flockiger Niederschlag erhalten. Diese Flocken krystallisiren gar nicht aus ihrer ätherischen, sehr schwer aus einer Lösung in höchst rectificirtem Alcohol beim freiwilligen Verdunsten, leichter aus einer heissen, etwas ammoniakhaltigen wässerigen Lösung in sehr feinen büschelförmigen seidenglänzenden Nadeln, die Hydratwasser einschliessen. Beim Verdampfen der Chininlösungen erhält man keine Krystalle, sondern die Lösung trocknet zu einer durchscheinenden harzähnlichen Masse, die ebenfalls ein Hydrat ist, ein. Eigenschaften des reinen Chinins.

Bis nun hat man 3 Hydrate des Chinins α Chinin, β Chinin und γ Chinin kennen gelernt, deren Verschiedenheiten im Wassergehalte sich in den schwefelsauren Salzen wieder erkennen lassen. Hydrate des Chinins.

Das gewöhnliche durch Fällung der Chininsalze mittelst Alkali darstellbare α Chinin enthält mit Zugrundelegung der neuesten Strecker'schen Formel für das Chinin 6 Aeq. Wasser. Das β Chinin ist von van Heijningen bei Untersuchung einer im holländischen Handel vorkommenden Chinoidinsorte, die nebst 3 % gewöhnlichem Chinin 6—8 % Cinchonin, 50—60 % β Chinin enthielt, entdeckt worden. Er zog Chinoidin mit Aether aus, löste nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand in Schwefelsäure und fällte die mit Thierkohle entfärbte Flüssigkeit mit Ammoniak. Der hierbei erhaltene Niederschlag setzt aus einer Lösung von Aether, dem man $\frac{1}{10}$ seines Volumens Alcohol von 40% zufügt, Krystalle des β Chinin ab, die aus Wasser umkrystallisirt rein erhalten werden. Ein Gemisch von α und β Chinin lässt sich durch Auflösen in 90% Weingeist trennen; überlässt man nämlich die Lösung dem langsamen Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisirt das β Chinin aus, das α Chinin bleibt in Lösung. Ersteres bildet grosse, an der Luft undurchsichtig werdende monoklinometrische Säulen, die 4 (nach der alten Formel 2) Aeq. Wasser enthalten, bei 160° schmelzen, in 1500 Theilen kaltem, 750 Theilen heissem Wasser, 45 Theilen kaltem, 3·7 Theilen siedendem Alcohol und in 90 Theilen Aether sich lösen, alkalisch reagiren. Das α Chinin enthält 2 (respective 1) Aeq. Wasser und wird aus der wässerigen Lösung des schwefelsauren Chinins erhalten, wenn man diese mit überschüssigem Ammoniak vermischt und dann das Gemenge einige Zeit stehen lässt; es bilden sich an der Oberfläche feine Nadeln, die nach dem Trocknen wie ein amorphes Pulver aussehen, und aus Alcohol ebenso wenig krystallisiren wie das amorphe Chinin. Lässt man dagegen das frisch gefällte und gut ausgewaschene Chinin unter öfterem Befeuchten ausgebreitet an der Luft liegen, so setzt sich der amorphe Niederschlag in wohl ausgebildete Krystalle um, die sich aus Alcohol umkrystallisiren lassen. Das β schwefelsaure Chinin enthält 6, das α schwefelsaure Chinin 1 Aeq. Krystallwasser, ersteres löst sich in 350 Theilen Wasser, während das gewöhnliche 740 Theile bedarf.

Lösungsmittel. Das Chinin löst sich mit Hilfe der Wärme in fetten und flüchtigen Oelen, in Chlorcalcium und in Kalkwasser, es ist dagegen unlöslich in den Lösungen von Kali und Natron. Eigenthümliche Umwandlungen erfährt das Chinin (ebenso auch das Cinchonin), wenn irgend eine seiner Salzverbindungen der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, aber die meistens unmittelbar nach dem Schmelzen eintretende

Zersetzung vermieden wird. Befeuchtet man das neutrale schwefelsaure Chinin mit etwas Schwefelsäure und Wasser und setzt man es dann 3—4 Stunden einer Temperatur von 120—130° aus, so bleibt es selbst nach dem Entweichen von allem Wasser auch in niederer Temperatur geschmolzen. Ist die Umwandlung vollständig, so erhält man statt des Chinin eine damit isomere Base, das Chinicin (aus Cinchonin bildet sich Cinchonicin), welches fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in gewöhnlichem und absolutem Alcohol ist, sich mit der Kohlensäure verbindet, das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und aus seinen Lösungen als flüssiges Harz gefällt wird, es lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, während das Chinin links drehend ist. Wie die Wärme ist auch das Sonnenlicht vermögend, diese isomeren Modificationen hervorzurufen, die Lösungen von Chinin und Cinchoninsalzen verändern sich einige Stunden in die Sonne gestellt, so dass die Flüssigkeit dunkelroth braun wird. Das Chinin wird aus seinen Lösungen durch Aetz- und kohlensaure Alkalien, durch Gerb-, Oxal- und Weinsäure gefällt. Versetzt man schwefelsaures Chinin mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser und gibt man dann so viel salzsäurefreies Chlorwasser hinzu, dass eine klare Lösung entsteht, so erfolgt nach Hinzufügen von fein gepulvertem gelben Blutlaugensalz eine anfangs hell rosenrothe, dann ins tief Dunkelrothe übergehende Färbung. Metamorphosen durch die Wärme.

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin mit Chlorwasser oder mit einer mit Salzsäure angesäuerten Bleichkalklösung und fügt dann Ammoniak hinzu, so erfolgt eine smaragdgrüne Färbung der Flüssigkeit, oder es setzt sich — bei Anwendung von Bleichkalk — ein grünes Pulver ab. Cinchonin erzeugt diese Reaction nicht, es ist auch in Bleichkalklösung unlöslich.

In mehreren Chinarinden, insbesondere in der China Bogota, Huamalies und Macaraibo ist, wie Winkler gefunden hat, eine organische Base des Chinidin enthalten, welche von Chininfabrikanten dargestellt wird, um sie dem Chinin beizumengen. Zieht man die aus den genannten Chinarinden erhaltenen Basen mit Aether aus, um das Chinin von den übrigen Basen Chinidin und Cinchonin zu trennen, und löst man den hierbei bleibenden Rückstand in Weingeist, so erhält man beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung Krystalle von Chinidin. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol und Behandeln mit Aether, lässt sich das Chinidin rein darstellen. Pasteur gibt an, dass das käufliche Chinidin ein Gemenge zweier Basen Chinidin

sei, die eine nennt er Chinidin, die andere Cinchonidin, erstere ist wasserhaltend, efflorescirend, dem Chinin isomer, dreht die Schwingungsebene des polarisirten Strahls stark rechts und färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün, das Cinchonidin ist wasserfrei, dem Cinchonin isomer, dreht den polarisirten Strahl nach links, und erzeugt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Färbung, es macht die grössere Menge des gegenwärtig im Handel vorkommenden Chinidins aus. In einem Gemenge beider Basen verwittern die Krystalle des Chinidins sehr bald, die Cinchonidinkrystalle bleiben unverändert. Beide Basen werden in ihren Salzen bei 130° wie das Chinin und Cinchonin in Chinicin und Cinchonidin verwandelt. Das Chinidin, wie es Leers darstellte (Pasteurs Cinchonicin), bildet farblose, glasglänzende, harte Prismen, die ohne Wasserabgabe bei 275° zu einer weingelben Flüssigkeit schmelzen, nicht so stark bitter wie Chinin schmecken, sich in 2580 Theilen kaltem, 1858 Theilen siedendem Wasser, in 143 Theilen Aether, und in 12 Theilen Alcohol lösen; ihre wässerige Lösung, schillert bei Gegenwart von überschüssiger Säure gerade so wie Chinin, die Chinidinsalze lösen sich in Wasser etwas leichter als die Chininsalze, in Aether fast gar nicht. Schäuffele und Bouquet kommen bei ihrem vergleichenden Studium der Eigenschaften des Chinins uud Chinidins zu dem Schlusse, dass letzteres als selbstständige Base nicht existire, sondern nur krystallisirtes Heijningens β Chinin sei. Dabei fällt aber doch auf, dass das getrocknete schwefelsaure Chinin 10·7 und das trockene schwefelsaure Chinidin 12·0 % Schwefelsäure enthält, eine Differenz, die grösser ist, als dass sie einem Fehler in der Analyse zugeschrieben werden könnte.

Prüfung des Chinins auf seine Reinheit.

Was die Prüfung des Chinins und seiner Salze auf ihre Reinheit betrifft, so möge vor allem bemerkt werden, dass die Handelswaare bei weitem nicht so häufig verfälscht vorkommt, als man allgemein zu glauben scheint. Ich habe im Verlaufe von 3 Jahren Proben von nahe 2000 Pfund aus dem Handel und aus Fabriken bezogenes schwefelsaures Chinin auf seine Reinheit zu prüfen Gelegenheit gehabt, und es ist mir nie eine grobe Verfälschung des käuflichen schwefelsauren Chinins vorgekommen. Kleine Mengen von Cinchonin finden sich zuweilen, in bedeutender Menge aber nicht. Von der Gegenwart des Chinidins konnte ich mir mit den gewöhnlich empfohlenen Reagentien keine überzeugende Gewissheit verschaffen, ich habe gefunden, dass aus den Lösungen seiner Salze ausgefälltes Chinin mit Bleichkalklösung und Ammoniak behandelt, nicht unter

Vorerinnerung.

allen Umständen eine grüne Färbung oder Fällung erzeugt, und dass somit diese Reaction ebenso unzuverlässlich ist wie das Lösungsvermögen in Aether, welches bei den Chininhydraten selbst wieder ein verschiedenes ist, und auch für das Chinidin von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben wird. Mit den bisher bekannten Hilfsmitteln wird man allerdings eine mehrere Procente betragende Beimengung von Chinidin im Chinin auffinden, kleinere Mengen aber gewiss nicht, vollkommen unentschieden bleibt es aber selbst dann noch, ob das aufgefundene Alkaloid wirklich eine selbstständige Base oder aber irgend eine Modification des Chinins selbst sei, denn da die Modificationen des Chinins auch in seinen Salzen wieder auftreten, die Reactionsverhältnisse derselben ebenso wenig festgestellt und ermittelt sind, als die des Chinidins, ja die Existenz dieser Base selbst noch nicht über jeden Zweifel erhoben ist, so lässt sich aus den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen in Wasser und Aether ebenso wenig als aus dem Auftreten oder Fehlen der Farbenveränderungen bei der Behandlung mit Chlorwasser und Ammoniak ein zuverlässiger Schluss auf die Gegenwart einer bestimmten Chinabase selbst ziehen, und man wird sich zufrieden geben müssen, wenn man überhaupt die Gegenwart einer zweiten Chinabase nachgewiesen hat.

Zur Würdigung des Gesagten und als Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Zuverlässigkeit der bei den qualitativen Reactionen erhaltenen Resultate mögen die verschiedenen Angaben der Chemiker über die Löslichkeitsverhältnisse des Chinins, Cinchonins und Chinidins, ihrer wichtigeren Salze und ihrer unterscheidenden Reactionen eine gedrängte Zusammenstellung finden.

Vergleichende Zusammenstellung d. Lösungsverhältnisse der Chinabasen.

Das gewöhnliche Chinin braucht 400 Theile kaltes und 250 Theile siedendes Wasser, 2 Theile heissen Alcohol und 60 Theile Aether, das β Chinin dagegen 1500 Theile kaltes, 750 Theile heisses Wasser, 45 Theile kalten absoluten und 3·7 Theile heissen Alcohol und 90 Theile Aether zur Lösung. Das Cinchonin ist in Aether so viel wie unlöslich, es erfordert 2500 Theile siedendes Wasser, das Chinidin 2580 Theile kaltes, 1858 Theile heisses Wasser und 140 Theile Aether zur Lösung; nach Bussy und Guiburt löst es sich in 45 Theilen absolutem und in 150 Theilen 90 procentigem Alcohol auf, wogegen das Chinin nach den Angaben dieser Chemiker in allen Verhältnissen in Aether, in absolutem und in 90 procentigem Alcohol löslich sein soll. Das gewöhnliche basisch schwefelsaure Chinin ist nach Baup in 740 Theilen kaltem, in 30 Theilen heissem

Wasser und in 60 Theilen Weingeist von 0·850 löslich, das β schwefelsaure Chinin erfordert 350 Theile Wasser und 32 Theile Alcohol zur Lösung. Das schwefelsaure Cinchonin dagegen braucht 54 Theile kaltes Wasser, 6½ Theile Spiritus von 0·850 und 11½ Theile absoluten Alcohol. Die Lösungsverhältnisse des schwefelsauren Chinidins sind sehr verschieden angegeben, es ist in Wasser schwer, in Alcohol leicht löslich, nach Bussy und Guibourt bedarf es in der Kälte 30—32 Theile absoluten und 7 Theile 90 procentigen Alcohol, nach Howard lösen 7 Unzen Wasser in der Siedhitze 100 Gran schwefelsaures Chinin und 800 Gran schwefelsaures Chinidin auf, nach Leers bedarf dieses 130 Theile Wasser zur Lösung. Wird reines Chinidin gepulvert mit Chlorwasser behandelt, so löst es sich ohne bemerkenswerthe Erscheinungen auf und zugesetztes Ammoniak bewirkt keine Veränderung, wogegen die Chininlösungen bei dieser Behandlung grasgrün gefärbt werden und Cinchoninlösungen einen weissen Niederschlag ausscheiden. Dieses Verhalten in Verbindung gebracht mit den ungleichen Lösungsverhältnissen der drei genannten Chinabasen zu Aether gestattet deren Unterscheidung und Trennung; auf dasselbe sind auch die besseren Prüfungsmethoden gestützt, welche zur Unterscheidung des Chinins vom Cinchonin und Chinidin empfohlen wurden. Nach der Instruction des französichen Handelsministeriums prüft man das schwefelsaure Chinin in der Weise, dass man 1 Gramme desselben in ein Fläschchen gibt, 10 Kubik-Centimeter alcoholfreien Aether aufgiesst, das Gemisch schüttelt und dann 2 Cubikcentimeter Ammoniak hinzufügt; ist das Chinin rein, so erscheint alles gelöst, enthält es Chinidin oder Cinchonin, so bleiben diese Basen als ungelöster Niederschlag, wenn sie anders mehrere Procente betragen, bei 5 % Verunreinigung erscheint die Lösung anfänglich klar, nach einer Weile aber wird sie trübe und beim Verdunsten erhält man Krystalle, wogegen das Chinin einen harzigen Rückstand lässt. Dass jedoch hierauf kein entscheidender Werth gelegt werden darf, ergibt sich schon daraus, dass β und γ Chinin gleichfalls aus Aether krystallisiren. Enthielt das Chinin über 10 % von den anderen Chinabasen, so bleibt ein pulveriger Rückstand, der, wenn man Zimmers Verfahren befolgt hat (das darin besteht, dass man 10 Gran Chinin mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 15 Tropfen Wasser mischt, der Mischung 60 Tropfen Aether und 20 Tropfen Ammoniak zusetzt), auf der Grenze zwischen der wässerigen und ätherischen Flüssigkeitsschichte zum Vorschein kommt. Das Chinidin lässt sich vom Cin-

Verhalten zu Reagentien.

chonin durch Aether trennen, der ersteres aufnimmt; das Verhalten zu Chlorwasser und Ammoniak kann dann weiter noch zur Unterscheidung dienen, welche von beiden Basen man vor sich hat.

Das Chinin kann ausserdem noch mit vielen anderen, theils organischen, theils anorganischen Substanzen verfälscht vorkommen. Fälschungsmittel.

Als organische Zusätze werden angeführt: Gyps, Borsäure, Magnesia, Kreide. Im Allgemeinen erkennt man diese Art von Zusätzen an a. anorganische dem feuerbeständigen Rückstande, welcher nach dem Verglühen einer Probe des Chinins zurückbleibt. Das Chinin hinterlässt auf dem Platinblech erhitzt eine schwer verbrennliche Kohle, die erst nach dem Pulvern sich völlig ausglühen lässt; man nimmt daher diese Glühprobe am besten in einem kleinen Platintiegel vor und befördert die Verbrennung der Kohle durch Verreiben zu einem feineren Pulver, das man mit etwas Salpetersäure befeuchtet. Die weitere Prüfung des Aschenrückstandes geschieht nach dem bereits mehrfach angegebenen Verfahren. Uebrigens bleiben diese Zusätze auch beim Auflösen einer Probe des Chinins in Alcohol als ungelöster Rückstand.

Von den organischen Substanzen dienen vorzüglich die b. organische. krystallisirten fetten Säuren Palmitin- und Stearinsäure, ferner Mannit, Zucker, Stärke, endlich Salicin und wohl seltener Phloridzin als Fälschungsmittel. Kocht man eine Probe mit wenig Wasser, so scheiden sich die fetten Säuren als ölige Tropfen aus, die Stärke verräth sich nach Zusatz von Jodtinctur an der entstehenden blauen Färbung, der Mannit und der Zucker bleiben selbst nach dem Erkalten im Wasser gelöst, und wird dieses nach Zusatz von Schwefelsäure verdampft, so entsteht eine Verkohlung, noch lange bevor die Schwefelsäure so concentrirt und die Hitze so hoch gestiegen ist, dass das Chinin selbst dadurch zerstört werden könnte; um übrigens dieses fast ganz aus dem Bereiche der Reaction zu bringen, kann man aus der wässerigen Lösung vorerst das Chinin durch Ammoniak oder Barytwasser ausfällen und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure verdunsten. Das Salicin ertheilt beim Befeuchten einer Probe des zu untersuchenden Chinins mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung, wenn nicht unter 10 % davon beigemengt sind. Löst man aber eine Probe des verdächtigen Chinins in der geringsten Menge schwefelsäurehältigen Wassers, so bleibt das Salicin ungelöst zurück und dieses erzeugt dann mit concentrirter Schwefelsäure die blutrothe Färbung. Würde man grössere Wassermengen zur Lösung verwenden, so geht auch das Salicin in Lösung über und es würde dann mit

Schwefelsäure nicht die gemeine rothe, sondern eine braunrothe Färbung erhalten werden, wie sie bei vegetabilischen Substanzen überhaupt die Schwefelsäure erzeugt.

Phloridzin ertheilt dem Chinin, wenn dieses unter einer Glasglocke mit Ammoniak hingestellt wird, eine gelbe, rothe und zuletzt blaue Färbung. Benzoesäure ist zu theuer, als dass sie zur Fälschung des Chinins benützt werden könnte.

---

† 158. Chloroformium.

Chloroform.

(Superchloridum formylicum.)

℞

Chlorkalk . . . . . *zehn Pfund.*

Gemeines Wasser . . . . . *fünfzehn Pfund.*

Menge sie in einer Destillirblase sehr innig zu einem gleichmässigen Brei dann füge hinzu eine Mischung aus

höchst rectificirtem Weingeist . . . . . *einem Pfund.*

Gemeinem Wasser . . . . . *zwei Pfund.*

Nachdem der Helm aufgesetzt und sämmtliche Fugen verklebt sind, wird aus dem Wasserbade so lange destillirt, bis ungefähr zwei Pfund übergegangen sind.

Trenne das specifisch schwerere Chloroform vom überdestillirten Wasser, wasche es mit Wasser zu wiederholten Malen, schüttle es hierauf mit englischer Schwefelsäure so lange, als es noch gefärbt wird, trenne es hierauf von der Säure, wasche es mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und rectificire es über Chlorcalcium aus dem Wasserbade.

Die Flüssigkeit werde in sehr gut verschlossenen Gefässen bewahrt.

Es sei farblos, wasserhell, ohne Reaction, von eigenthümlichem angenehmen Geruch, erfrischendem süsslichen Geschmack, in Wasser wenig, leicht in Aether und Alcohol löslich, nicht brennbar. Spec. Gew. 1·49. Siedepunkt bei 63·5°.

Es sei frei von Wasser, Alcohol, Schwefel- oder Salzsäure, brenzlichen Stoffen und von anderen Beimengungen.

Allgemeine Bemerkungen.

Das Chloroform wird gegenwärtig fabriksmässig dargestellt; vielfältige Untersuchungen haben nachgewiesen, dass das Fabrikserzeugniss kein chemisch reines Präparat ist, sondern mannigfache

chlorhältige Substitutionsproducte von Kohlenwasserstoffen beigemengt enthält. Man pflegt in neuerer Zeit auf diese chlorhältigen Beimengungen wenig Werth zu legen, weil es sich gezeigt hat, dass nicht blos das Chloroform, sondern auch andere (vergl. p. 234) chlorhältige Kohlenwasserstoffverbindungen und selbst der Einfach-Chlorkohlenstoff anästhetische Wirkungen hervorbringen. Man glaubt annehmen zu können, dass die in Eigenschaften und Zusammensetzung so ähnlichen Körper, auch von gleicher Wirkung auf den menschlichen Organismus sein werden. — Angesichts der Erfahrung, dass jedes Jahr der Chloroformnarcose einige Opfer fallen, ohne dass der lethale Ausgang einer ungeschickten Anwendung des Chloroforms zugeschrieben werden könnte, und ohne dass man die Ursache der zuweilen tödtlichen Wirkungen der Chloroformnarkose bisher nachzuweisen im Stande gewesen wäre, ist es schon, um eine zuverlässige Grundlage für die weiteren wissenschaftlichen Forschungen zu gewinnen, eine unabweisliche Forderung, dass in sämmtlichen Apotheken ein gleichförmiges Präparat vorhanden sei, und darum das Chloroform aus demselben Materiale bereitet und nach derselben Methode gereinigt werde. Erfahrungen, die mit einem verschiedenartig beschaffenen Präparate gewonnen werden, und über dessen jeweilige Beschaffenheit der experimentirende Arzt keine genauere Kenntniss hat, sind nicht geeignet, zuverlässige Anhaltspunkte bei der Erforschung und Beurtheilung der Wirkungen des Chloroforms auf den gesunden und kranken menschlichen Organismus zu gewähren. Keinem Chemiker fällt es bei, die Substitutionsprodukte des Chloräthyls mit den gleichzusammengesetzten des Oel bildenden Gases zu identificiren und zwar nicht blos deshalb, weil ihre Siedpunkte und spec. Gewichte verschieden sind, sondern vorzüglich auch darum, weil sie sich gegen Reagentien verschieden verhalten und zum Theil andere Zersetzungsprodukte liefern. Wo aber bleibt die Logik, wenn man diesen gegen Reagentien sich abweichend verhaltenden Körpern ganz dasselbe Verhalten innerhalb des menschlichen Organismus zuschreibt? Dass also die Pharmacopöe für das Chloroform eine besondere Formel aufgenommen hat, erscheint ganz gerechtfertigt.

Bildungsweise d. Chloroforms.

Das Chloroform, dessen empirische Formel durch $C_2\,HCl_3$ ausgedrückt wird, entsteht unter den mannigfaltigsten Umständen, es bildet sich aus dem Holzgeist $C_2\,H_3\,O + HO$, aus dem Weingeist $C_4\,H_5\,O + HO$, aus dem Aceton $C_3\,H_3\,O$, sowohl bei der Behandlung mit wässerigem Bleichkalk, als auch wenn man Chlorgas in

die genannten kalihältigen Flüssigkeiten leitet; die Chloressigsäure zerlegt sich beim Kochen mit Kali in Kohlensäure und Chloroform $C_4Cl_3O_3 + HO + KO = C_2HCl_3 + KO + 2CO_2$ und auch das essigsaure Kali gibt beim Erhitzen mit Chlorkalk dieselben Produkte. Chautard hat die Bildung des Chloroforms bei der Einwirkung des Chlorkalks auf Terpentinöl, Copaiva-, Lavendel-, Citronen-, Bergamotten-, Pfeffermünz-, Wachholder-, Thymian-, Rauten-, Sternanis-, Esdragon- und Rosmarinöl beobachtet.

Darstellungsmaterialien. Als das zweckmässigste Material empfiehlt sich der Weingeist, in Fabriken wird auch Holzgeist und Holzessigsäure verarbeitet. Das aus letzterer Verbindung dargestellte Chloroform enthält aber stets eigenthümliche Beimengungen, die sich vorzüglich durch einen veränderten Geruch zu erkennen geben. Nur aus einem fuselfreien Weingeist lässt sich reines von Beimengungen möglichst freies Chloroform darstellen. Das Verfahren bei der Bereitung ist sehr einfach, dagegen die Ausbeute eine sehr wechselnde, sie hängt vorzüglich von der Beschaffenheit des Chlorkalks, von der Temperatur, bei welcher derselbe auf den Weingeist einwirkt und nach der Meinung Vieler von der Gegenwart einer gewissen Menge Kalkhydrat ab. Man kennt die Einwirkung des Bleichkalks auf den Alcohol nur nach den letzten Zersetzungsprodukten (Kohlensäure und Chloroform) und ist nicht im Stande, rationelle Verhältnisse für die Mengen der einzelnen Bestandtheile anzugeben. Empirische Vorschriften zur Darstellung des Chloroforms gibt es mehrere, die besseren einigen sich dahin, dass es vortheilhafter ist, den Chlorkalk als den Weingeist im Ueberschusse anzuwenden, und man hält einen Zusatz von überschüssigem Kalk zum Chlorkalk für sehr wesentlich, indem man dadurch eine grössere Ausbeute zu erzielen glaubt, indess müsste dann ein Chlorärmerer Bleichkalk bessere Resultate liefern, was mit der Erfahrung im entschiedensten Widerspruche steht. Die Gewichtsmengen von Alcohol und Bleichkalk, welche bei Darstellung des Chloroforms genommen werden, schwanken zwischen 1 : 5 bis 1 : 10. Die Wassermenge, welche hinzugefügt wird, beträgt das 3 bis 6fache vom Gewichte des angewandten Bleichkalks. Die Operation wird am besten in der Wärme des Wasserbades vorgenommen, man lässt besonders zu Anfang die Temperatur rasch steigen und wenn die Einwirkung begonnen hat, mässiget man die Wärme, um ein Ueberschäumen des Inhaltes zu verhüten, erst gegen Ende wird eine Erhöhung der Temperatur nöthig. Ist in Folge zu starker Erwärmung die Gasent-

Bereitungsweisen.

Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile.

Destillation.

wicklung zu stürmisch geworden, so fällt die Ausbeute sehr gering aus, daher führt man die Destillation besser im Wasserbade als auf offenem Feuer aus. Ist Alcohol im Ueberschusse vorhanden oder der Bleichkalk schlecht, so erhält man gleichfalls weniger Chloroform und der wässerige Antheil des Destillates löst dann wegen seines Gehaltes an Weingeist selbst von der geringen Menge des Chloroforms mehr als gewöhnlich auf, das erst bei einer nachfolgenden Bereitung gewonnen werden kann, wenn man die bei früheren Darstellungen abfallenden Flüssigkeiten wieder verwendet. Die von der Pharmacopöe empfohlenen Verhältnisse sind durch wiederholte Versuche als vortheilhaft gefunden worden, es ist nicht nöthig eine grössere Wassermenge zu verwenden, dagegen muss der Mischung des Bleichkalks mit dem Wasser und mit dem Weingeist alle Sorgfalt zugewendet werden, je inniger sie ist, desto ergiebiger ist die Ausbeute. Die Destillation wird beendet, wenn das übergehende Wasser nur mehr schwach nach Chloroform riecht. Man glaube nicht, dass die Ausbeute an Chloroform mit der Menge des Destillates vermehrt werde, im Gegentheile, sie wird vermindert, denn das übergehende Wasser nimmt immer wieder Chloroform auf. Das erhaltene Destillat besteht aus zwei Schichten, die specifisch schwerere ist das Chloroform, die leichtere enthält Wasser, Weingeist, Chlor und etwas Chloroform, man trennt sie durch vorsichtige Decanthation oder mittelst eines Rectification Scheidetrichters. Das rohe Chloroform wäscht man einigemale mit Wasser ab, um den Weingeist zu entfernen, schüttelt es hierauf in einer mehr hohen als weiten Flasche mit concentrirter englischer Schwefelsäure, welche dem Chloroform beigemengte Kohlenwasserstoffe unter brauner Färbung aufnimmt; man wiederholt diese Operation so oft, bis die Schwefelsäure völlig farblos bleibt, trennt hierauf das Chloroform mittelst eines Stechhebers, reiniget es durch Waschen mit kohlensaurer Natronlösung von der anhängenden Säure und entwässert es endlich mit geschmolzenem Chlorcalcium. Zu diesem Ende schüttelt man wiederholt das Chloroform mit gepulvertem Chlorcalcium, lässt es hierauf einige Stunden unter öfterem Aufschütteln mit demselben in Berührung und destillirt endlich aus dem Wasserbade ab. Um nicht zu viel Chloroform in den Gefässen zu verlieren, ist es am zweckmässigsten, das Entwässern und Rectificiren in demselben Gefässe vorzunehmen, man hat nicht nöthig, das Chloroform vom Chlorcalcium zu trennen, bei der Wärme des Wasserbades destillirt das Chloroform rein ab. Sehr gefehlt wäre es, das mit Schwefelsäure behandelte

Cautelen. Chloroform, ohne es neuerdings zu waschen, sogleich über der Schwefelsäure auf freiem Feuer oder aus einer Kappelle abzudestilliren oder mit Chlorcalcium zu behandeln. Im ersteren Falle setzt man sich der Gefahr einer Explosion aus, indem die Schwefelsäure sich stark erhitzt und dann plötzlich das Chloroform so rasch zum Verdampfen bringt und gleichzeitig zum Theile zersetzt, dass die gebildeten Chloroform- und Salzsäurendämpfe zu wenig Raum zum Entweichen finden und sonach das Gefäss zersprengen. Würde man das mit Schwefelsäure gereinigte Chloroform über Chlorcalcium rectificiren, ohne es vorher gewaschen zu haben, so hätte man geradezu das Präparat verdorben, indem es stark salzsäurehältig würde. Diese Operation wäre übrigens völlig sinnlos, da das mit Schwefelsäure behandelte Chloroform ohnehin entwässert ist. Häufig erspart man sich die Rectification über Chlorcalcium offenbar auf Kosten der Reinheit des Präparates und begnügt sich damit, das von der Schwefelsäure abgezogene Chloroform für sich zu destilliren.

Ausbeute. Die Ausbeute beträgt bei gutem Chlorkalk 5—6 Unzen, wenn 10 Pfund Bleichkalk und 1 Pfund Weingeist zur Bereitung verwendet wurden. Carl gibt als Mittel von 17 Versuchen 9½ Unzen als Ausbeute an, er mischt 10 Pfund Bleichkalk mit 18 Mass Wasser und 40 Unzen Weingeist von 84% und destillirt die Mischung nach 12—16 Stunden bei einer 60° R. nicht übersteigenden Temperatur. Siemerling bekommt bei Verwendung von 8 Theilen Chlorkalk, 1 Theil Aetzkalk, 1 Theil Weingeist und 40 Theilen Wasser fast ein Dritttheil des Alcohols an rectificirtem Chloroform. Oberdörfer bekommt aus 4 Pfund Chlorkalk, 16 Pfund Wasser, 8 Unzen Aetzkalk und 8 Unzen Weingeist von 80 % 3½ Unzen Chloroform, Winkler erhielt aus 15 Pfund Chlorkalk, 45 Pfund Wasser, 50 Unzen Alcohol von 80 % nach 12stündiger Maceration nahe 12 Unzen. Bei Anwendung von Aceton stellt sich der Kostenpunkt höher, bei Benützung von Holzgeist wird nach Siemerling die Ausbeute geringer, aus 50 Grammen Holzgeist erhielt er nur 6 Grammen Chloroform. Böttcher gibt an, aus 1 Pfund krystallisirtem essigsauren Natron, das er mit dem gleichen Gewichte Chlorkalk gemengt destillirte, durch wiederholte Rectification des acetonhältigen Destillates über Chlorkalk 4 Unzen Chloroform erhalten zu haben, und Reich bekam aus 4 Pfund eines Gemisches aus gleichen Theilen essigsaurem Natron und unterchlorigsaurem Natron bei ähnlichem Verfahren 8—10 Unzen Chloroform.

Das Chloroform hat nach Pierre's Versuchen das sp. Gew. 1·525 bei 0° und siedet bei 63·5°, Liebig gibt das sp. Gew. 1·48 bei 18° C an. Das sp. Gew. des im Handel vorkommenden Chloroform fand ich zwischen 1·23 und 1·52 schwanken. Nach Soubeiran und Miahle zeigt das aus Holzgeist bereitete Chloroform das spec. Gew. 1·41 und das aus Weingeist bereitete 1·49 bei 12°. Das sp. Gew. des von Merk in den Handel gesetzten Chloroform fand ich mit dem Araeometer geprüft stets 1·49 und immer so tadellos, dass es unbedenklich in jeder Apotheke Aufnahme finden könnte. Das Chloroform verdampft sehr rasch und bindet dabei so viel Wärme, dass ein Theil desselben krystallinisch erstarrt. Giesst man Chloroform auf ein doppeltes Filter von dichtem Filtrirpapier, so bemerkt man bald an den Rändern des Filters seidenglänzende Schuppen, die aber nach einigen Augenblicken wieder verschwinden. Ganz reines Chloroform reagirt vollkommen neutral und ist nicht brennbar, bleibt mit Wasser gemischt klar, löst sich aber in demselben nur in sehr geringer Menge; in Alcohol und Aether ist es leicht löslich, mit Schwefelsäure längere Zeit in Berührung entwickelt es salzsaure Dämpfe. Das Chloroform wird für sich von salpetersaurer Silberlösung nicht angegriffen, setzt man aber eine weingeistige Kalilösung zu und erwärmt gelinde, so findet völlige Zersetzung statt, es scheidet sich Chlorsilber und metallisches Silber aus, setzt man zur Lösung des letzteren chlorfreie Salpetersäure hinzu, so lässt sich aus der Menge des zurückbleibenden Chlorsilbers sehr leicht die Menge des im Chloroform enthaltenen Chlors und damit die Reinheit des letzteren selbst von anderen chlorhältigen Verbindungen ermitteln, wenn man die zum Versuche genommene Menge des Chloroforms vorher durch Wägung bestimmt hat. 100 Theile Chloroform enthalten 89·09 Gwth. Chlor. Lässt man mit Ammoniak gemengte Chloroformdämpfe durch eine mit Glaspulver erfüllte glühende Röhre streichen, so erhält man Salmiak und Blausäure $4\,NH_3 + C_2\,HCl_3 = 3\,(NH_4\,Cl) + C_2\,NH$. Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes soll nach Morson das Chloroform, Chlor und Salzsäure entwickeln.

Eigenschaften.

Zersetzungen.

Soubeiran und Miahle haben sowohl in dem aus Holzgeist (Methylchloroform) als in dem aus Weingeist Aethylchloroform dargestellten Chloroform ölartige chlorhältige Körper gefunden, welche schwerer flüchtig als das Chloroform keinen constanten Siedepunkt zeigen, somit als Gemenge von mehreren Verbindungen sich erweisen, durch blosse Rectification lassen sich diese Oele nicht wegbringen und

Beimengungen.

nach Wöhlers Erfahrungen werden selbst bei der Behandlung mit Schwefelsäure nicht alle diese Verbindungen vom Chloroform weggeschafft. Das aus Holzgeist bereitete Chloroform ist reicher an diesen Oelen. S. und M. fanden bis 30 Grammen in 500 Gr. Chloroform. Das aus Weingeist bereitete enthält weniger und auch von den vorigen verschiedene Oele, 20 Kilogramme Chloroform lieferten nur 40 Grammen. Das im Methylchloroform enthaltene Oel ist leichter als Wasser und beginnt bei 85° zu sieden, das aus dem Aethylchloroform gewonnene Oel ist specifisch schwerer als Wasser und hat einen zwischen 68 und 117° liegenden Siedepunkt. Pemberton erhielt gleichfalls bei der Rectification des Chloroforms einen öligen Rückstand, er fand in dem schwerer flüchtigen Theile kein Chlor und glaubt, dass diese öligen Körper aus dem Fuselöle des Branntweines entstehen und Paramylen und Metamylen seien, denn beim Behandeln mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhielt er valariansaures Amyloxyd und freie Valeriansäure.

Manches Chloroform enthält Chlorelayl ($C_4 H_4 Cl_2$); man erkennt diese Beimengung an der Eigenschaft, dass auf Zusatz von weingeistiger Kalilauge, welche reines Chloroform ganz langsam zersetzt, ein lebhaftes Sieden eintritt und sich ein mit grüngesäumter Flamme brennbares Gas entwickelt. Die Probe nimmt man in einem Kölbchen vor, das mit einem Gasentbindungsrohre luftdicht verbunden ist, das entweichende Gas fängt man in einem Cylinder über Wasser auf; wird dasselbe angezündet, so brennt es mit grüngesäumter Flamme, mengt man es mit Sauerstoff und lässt den electrischen Funken durchschlagen, so explodirt es. Mit andern chlorhältigen Kohlenwasserstoffen verunreinigtes Chloroform erkennt man an dem üblen Geruch, welchen ein damit befeuchtetes Tuch nach dem Verdunsten des Chloroforms zeigt, sowie an der gelben oder braunen Färbung, welche es dem damit geschüttelten reinen Schwefelsäurehydrat ertheilt. Ein Gehalt an Aether, Weingeist, Aldehyd, Chloräthyl, Wasser erniedrigt das spec. Gew. des Chloroforms, und wenn man eine in einem graduirte Röhrchen abgemessene Menge Chloroform mit einer bestimmten Menge Wasser schüttelt, so vermindert sich das Volumen des Chloroforms mehr, als dies bei der Vermischung von reinem Chloroform mit Wasser der Fall ist. Man hat auch angegeben, dass ein weingeisthältiges Chloroform beim Mischen mit Wasser getrübt werde, aber die Trübung entsteht nicht bloss bei Gegenwart von Weingeist, sondern auch von anderen Verbindungen, sie zeigt sonach nicht eine bestimmte, sondern

Prüfung auf selbe.

nur überhaupt eine Verunreinigung an. Gleiches gilt für die Chromsäure und für das saure chromsaure Kali bei Zusatz von Schwefelsäure, reines Chloroform bewirkt keine Reduction zu Chromoxyd und folgeweise keine grüne Färbung; tritt diese auf, so hat man allerdings Recht auf eine Verunreinigung zu schliessen; welche sie sei, lehrt aber diese Reaction nicht, sie kann durch Weingeist, Aether, Aldehyd, Aceton u. dgl. bedingt sein. Mit Aether, Aceton oder Weingeist stark verunreinigtes Chloroform lässt sich anzünden, aldehydhältiges reducirt nach Zusatz von einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung und Ammoniak das Silberoxyd, und färbt sich auf Zusatz von Kalilauge braun. Salzsäure oder chlorhältiges Chloroform gibt mit Wasser geschüttelt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt einen weissen Niederschlag von Chlorsilber, es röthet auch feuchtes blaues Lackmuspapier. Fixe Stoffe bleiben beim Verdunsten des Chloroforms als Rückstand.

Reines Chloroform löst das Jod mit violetter Färbung auf, Aether- (wohl auch Weingeist-) hältiges dagegen mit wein- bis braunrother Farbe, nach Augendrès von Lepage bestätigten Versuchen hat das Chloroform antiseptische Wirkungen. Milch mit 1 % Chloroform versetzt, hält sich 4 Wochen lang unverändert. Das Chloroform ist ein Lösungsmittel für sehr viele Substanzen, es nimmt sehr leicht die Fette, und die fetten sowie die ätherischen Oele, viele Harze, Caoutschuck und Guttapercha, ferner Chinin, Veratrin, Narcotin, Emetin, Strychnin, Brucin, Piperin, einige organische kohlenstoffreiche Säuren, endlich Jod, Brom, Schwefel, Phosphor auf. Unlöslich in Chloroform sind Jalappenharz, Morphin, Cinchonin, Amygdalin, Salicin, Phlorridzin, Digitalin, Harnstoff, Zucker u. s. w.

Auflösungsvermögen des Chloroforms.

Gegen die bei Chloroformnarcosen zuweilen eintretenden üblen Folgen wird von Duvoy das Einathmen von reinem Sauerstoffgas empfohlen. Da man über die Ursache der zuweilen lethalen Wirkungen des Chloroforms auf den menschlichen Organismus ganz im Unklaren ist, so lässt sich auch nichts über die wirksamsten Gegenmittel vom theoretischen Standpunkte sagen.

159. Cinchoninum sulfuricum.

Schwefelsaures Cinchonin.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es stellt grössere säulenförmige rechtwinklichte, harte Krystalle dar, die schwächer bitter wie das schwefelsaure Chinin schmecken. Es löst sich in 60 Theilen kaltem Wasser, in 7 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und ist in Aether unlöslich.

Erläuterungen. Ueber das Cinchonin ist das Wesentlichste bereits bei den Chininverbindungen angeführt, es möge hier vorzüglich darauf hingewiesen werden, dass im Handel verschiedene Cinchoninsorten vorkommen, so zwar, dass Arzt und Apotheker nicht immer dieselbe Chinabase unter den Händen haben. Hlasiwetz fand im käuflichen Cinchonin nebst einem braunen basischem Harz eine gewisse Menge vom β Chinin, das er Cinchotin zu benennen vorschlägt, er erhält das reine Cinchonin durch fractionirte Krystallisation des käuflichen aus Alcohol, wo es zuerst in mässig grossen glänzenden Prismen anschiesst, es sublimirt theilweise sowohl für sich als in einer Atmosphäre von Wasserstoff, oder Ammoniakgas, wogegen das Cinchotin (β Chinin) sich nicht unzersetzt verflüchtigen lässt. H. gibt dem Cinchonin die Formel $C_{20}H_{12}NO$ es unterscheidet sich sonach vom Chinin durch 1 Atom Sauerstoff, das es weniger enthält. Das Cinchonin charakterisirt sich durch eine grösse Beständigkeit gegen oxydirende Mittel, es geht bei der Behandlung desselben mit Chlor, mit Braunstein und Schwefelsäure, mit übermangansaurem Kali, mit Salpetersäure, mit Chlorphosphor u. s. w. immer wieder derselbe Atomencomplex hervor. Mehrere seiner Wasserstoffaequivalente können durch Chlor und Brom substituirt werden, ohne dass, wie es scheint, die moleculäre Gruppirung eine Aenderung erleidet. Die Salze des Cinchonins sind im Allgemeinen leichter in Wasser und Weingeist löslich als die Chininsalze.

Chinoidin. Das Chinoidin, welches in den Handel gesetzt wird, ist wegen seiner vielen und nicht selten metallischen Verunreinigungen ein sehr bedenkliches Arzeneimittel. Nach Pasteurs neuesten Untersuchungen ist es ein Produkt der Veränderung der Chinabasen durch höhere Temperatur oder der Einwirkung des Sonnenlichtes. Diese Veränderung kann in der Rinde selbst vor sich gehen, wenn sie nach dem Ablösen vom Baume an der Sonne getrocknet wird. Die Salze der Chinabasen verändern sich hierbei in harzige oder färbende Materien,

welche den grösseren Theil des käuflichen Chinoidins ausmachen. Nach Liebig stellt das Chinoidin eine selbstständige Base dar, welche mit dem Chinin gleiche Zusammensetzung hat und dieselben Zersetzungsproducte liefert; es ist eine braune amorphe, harzartige Massse, die in der Wärme der Hand biegsam wird, in der Kälte sich pulvern lässt, in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist, bitter schmeckt, mit Säuren sich verbindet, durch Auflösen in Aether von allen verunreinigenden Stoffen befreit werden kann. Winkler fand in einem aus Italien bezogenen Chinoidin ¾ fremde Beimengungen! —

---

160. Coccionella.

Cochenille.

Die getrockneten Weibchen von Coccus Cacti Linn., eines Insektes aus der Ordnung der Halbdeckflügler, welches im Mexikanischen auf Opuntia coccinonellifera und anderen Opuntia-Arten lebt; sie stellen purpurne, schwarze, weiss bereifte Körnchen dar, die durch graue Querstreifen gerunzelt sind und von einem purpurrothen Safte strotzen.

Vorkommen

Die Cochenille wird gegenwärtig nicht blos in den verschiedenen Provinzen Mexiko's, sondern auch auf Java, in den westindischen Colonien der Engländer, auf Malta, ferner auf den canarischen Inseln, in Corsika, Algier, Spanien und im südlichen Frankreich gezogen; die im südlichen Frankreich auf einigen Leguminosen vorkommende Cochenillenart steht aber in Bezug auf Färbevermögen und Beständigkeit der Farbe den übrigen nach. Man sammelt vorzüglich nur die Weibchen dieser Thiere und zwar zur Zeit der Trächtigkeit, wo sie mit einem silberweissen zarten Staube bedeckt sind, der aus einer wachsartigen in Aether löslichen Substanz besteht. Die Thiere werden entweder durch Eintauchen in heisses Wasser oder durch Trocknen auf heissen Platten oder in Backöfen getödtet. Sie haben dann die Grösse einer gespaltenen Erbse. Man unterscheidet je nach der Zubereitung drei Sorten: die graue, jaspeada, im Ofen getödtete ist in den Vertiefungen der Runzeln noch mit dem grauen Anflug bedeckt, sonst blauroth; die braunrothe, renegrida, ist in heissem Wasser getödtet und der graue Anflug fehlt; die schwarze, negra, auf heissem Bleche getödtete hat gleichfalls den Anflug verloren.

Handelssorten.

Nach dem Vorkommen unterscheidet man in Mexiko die Grana fina, welche in Züchtereien gewonnen wird, und die G. sylvestra, welche die wilde sein soll, wahrscheinlich aber einer eigenen Art angehört. Je nach den verschiedenen Ernten, die sechs Mal im Jahre gehalten werden, ist das Product gleichfalls verschieden; die im Anfange des Jahres erfolgende liefert die geschätztesten Sorten. Nach den Angaben Einiger sollen die Weibchen vor dem Legen der Eier die graue, nach dem Legen eingesammelt die schwarze Sorte geben. Den grauen Anflug hält Warren de la Rue für die Excremente der Thiere, Andere für feine Härchen, oft erzeugt man diesen grauen Anflug künstlich, indem man die schwarze Sorte befeuchtet, mit feingepulvertem Talk abreibt. Eine sehr geringe Sorte liefert die in Kattundruckereien bereits gebrauchte wieder getrocknete Cochenille. Die besseren Sorten bestehen blos aus Thieren von regelmässiger Form und ziemlich gleicher Grösse, bei den minderen Sorten sind die Thierchen ungestaltet, ungleich, mit Abfällen und Staub gemengt. Unter den Namen amerikanische Cochenille, Cochenille en pate, kommt ein Teig oder Täfelchen in den Handel, der durch 4wöchentliche Maceration von 10 Theilen Cochenillenpulver und 30 Theilen Ammoniak und nachfolgendem Zusatz von 4 Theilen Alaun durch Eindampfen gewonnen wird. Nach einer anderen Vorschrift wird die getrocknete Cochenille mit Ammoniakgas in Trommeln von Weissblech imprägnirt. Das ammoniakalische Präparat liefert nicht ganz dieselben Farben wie die unzubereitete Cochenille. Als die chemischen Bestandtheile der Cochenille sind nach Warren de la Rue der Farbstoff — Carminsäure — und Tyrosin (?) nebst den gewöhnlichen Bestandtheilen des Thierkörpers zu bezeichnen. Die Carminsäure wird durch Auskochen der Cochenille mit Wasser, Fällen der Flüssigkeit mit (mit Essigsäure) angesäuerter Bleizuckerlösung und Zersetzen des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff gewonnen, sie ist purpurbraun, nach dem Zerreiben roth, leicht in Wasser und Alcohol, schwer in Aether löslich, reagirt schwach sauer, verändert sich nicht an der Luft, ändert ihre Farbe durch Alkalien in Purpurroth und erzeugt in alcoholischen Lösungen damit purpurrothe Niederschläge. Alaun gibt auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvollen carminrothen Lack. R. Wagner glaubt annehmen zu können, dass die Carminsäure identisch mit der Rufomorinsäure sei, welch letztere aus der Moringerbsäure (von Morus tinctoria erhalten) beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure sich bildet.

Chemische Bestandtheile.

Die Carminsäure im unreinen Zustande.

Die Cochenille selbst schmeckt bitter, schwach adstringirend, verbrennt unter Hinterlassung von wenig Asche, schwillt in Wasser stark auf und färbt dasselbe hochroth. Den Carmin stellt man für den Handel in der Art dar, dass man die gepulverte Cochenille mit Regenwasser einige Zeit in einem Zinngefässe kocht, dann $^1/_{16}$ Allaun zusetzt, wieder aufkocht, endlich die Flüssigkeit durchseiht. Der nach einigen Tagen abgeschiedene Niederschlag liefert die beste, der später gewonnene die geringere Sorte. Ein Pfund Cochenille liefert 5—6 Drachmen der ersten und 2—3 Drachmen der zweiten Sorte. Häufig fälscht man ihn mit Bleiweiss, Zinnober, Stärke. Säuren verwandeln die Farbe des Carmins in hellroth und gelb, Alkalien in violett, Thonerde fällt den Carmin bei Gegenwart von etwas freiem Alkali roth, bei Gegenwart eines Tropfens Säure oder eines Thonerdesalzes violett. Carmin

Die Cochenille kommt häufig verfälscht vor, man mengt ihr Blei, Graphit, Beinschwarz zu, bildet einen Teig aus Farbholzextracten und Abfällen und formt Körner, die man der Cochenille beimengt. Der beim Verbrennen in geringer Menge entwickelte thierische Geruch, die Grösse und Beschaffenheit des Aschenrückstandes, die schwache Färbung des Wassers beim Behandeln der Cochenille mit diesem und das mangelnde Aufschwellen der Körner lassen die Fälschungen leicht erkennen. Prüfung der Echtheit.

Die Cochenille muss an trockenen Orten bewahrt werden.

---

161. Collodium.

Collodium (Klebestoff).

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es sei ein etwas schleimiges, halbdurchsichtiges Liquidum von neutraler Reaction.

Es soll in best verschlossenen Gefässen bewahrt werden.

Das Collodium — eine Auflösung der Schiessbaumwolle in Aether — wird für die Photographie in einem Grade der Reinheit dargestellt, dass auch das Fabrikserzeugniss für arzeneiliche Zwecke unbedenklich verwendet werden kann; es muss aus reiner Schiessbaumwolle dargestellt und frei selbst von Spuren von Schwe- Allgemeine Bemerkungen.

felsäure und Salpetersäure sein. Im tadellosen Zustande stellt es eine farblose klare Flüssigkeit von der Consistenz des Gummischleimes dar; lässt man dasselbe der freien Luft ausgesetzt, so dunstet rasch der Aether ab und es bleibt ein weisser durchscheinender Rückstand, der weder bei 100°, noch durch starkes Reiben, Drücken oder Stossen explodirt, in Wasser und Alcohol unlöslich, in Aether löslich ist und eine starke Klebekraft besitzt. Mit Collodium bestrichene Zeuge werden wasserdicht und bleiben dabei vollkommen biegsam. Das Collodium hat in der Chirurgie mannigfache Anwendung gefunden, man hat aber mit demselben nicht immer jene Erfolge erzielt, die man sich von ihm hoffte, so dass dessen Verwendung in der Heilkunde in letzter Zeit schon eine viel beschränktere geworden ist.

Darstellung. Nicht jede Schiessbaumwolle eignet sich zur Bereitung des Collodiums, insbesondere löst sich völlig trockene und ältere Schiessbaumwolle nur unvollständig in alcoholhältigem Aether. Das zur Darstellung des Collodiums geeignetste Präparat brennt langsamer und ruhiger ab als die eigentliche Schiesswolle und lässt kaum einen kohligen Rückstand, es kann auch bei 100° getrocknet ohne Veränderung aufbewahrt werden. Man erhält eine in Aether leicht lösliche Schiesswolle auf folgende Art: man nimmt feine Baumwolle, wäscht sie mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und dann zur Entfernung der Soda gut mit Wasser aus und trocknet sie. Von der so gereinigten Wolle nimmt man einen Theil, knetet ihn in einem Gemische aus 20 Theilen Salpeter und 30 Theilen conc. Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 50° ab und lässt nach Mann in einem bedeckten Gefässe das Ganze durch 24 Stunden bei etwa 28—30° stehen (bei einem Versuche erwies sich eine 15 Minuten lange Einwirkung vollkommen ausreichend). Das Product wäscht man bis zum Aufhören der sauren Reaction mit kaltem, zuletzt mit heissem Wasser ab; man entfernt hierauf durch Auspressen zwischen Löschpapier so viel möglich die Feuchtigkeit und bringt die Wolle, ohne sie völlig auszutrocknen, sogleich in ein Fläschchen mit weitem Halse, das das Gemisch von Alcohol und Aether enthält. Die Verhältnisse zu diesem Gemische werden verschieden angegeben; Mann nimmt 1 Theil absoluten Alcohol und 7—8 Theile gewöhnlichen Aether, meist wendet man ein der angewandten Schiessbaumwolle gleiches Gewicht Alcohol und 15—20 Theile gemeinen Aether an; zur Beförderung der Löslichkeit hatte man früher Essigäther zugesetzt, was ganz entbehrlich ist, denn frisch bereitete und bei nicht mehr

als 50° getrocknete Schiesswolle löst sich, wenn sie mit Alcohol befeuchtet wird, in weingeisthältigem Aether mit Zurücklassung eines kleinen Restes von aufgequollenen Fasern leicht auf, nach längerer Aufbewahrung verliert aber die Schiesswolle ihre Löslichkeit, die ihr dann weder durch Essigäther, noch durch Befeuchtung mit Alcohol in demselben Grade wieder ertheilt werden kann. In einem Gemische aus wasserfreiem Alcohol und Aether ist die Schiesswolle fast gar nicht löslich.

Mischungsverhältnisse für die Schiesswolle.

Mann gibt noch folgende Mischungsverhältnisse zur Bereitung guter und in Aether löslicher Schiesswolle an. 66 Theile Schwefelsäure von 1·80 spec. Gew., 20 Theile Kalisalpeter und 2 Theile Baumwolle oder 68 Schwefelsäure von 1·79 spec. Gew., 17 Natronsalpeter und 1 Baumwolle oder 13 Schwefelsäure von 1·632 spec. Gew., 12 Theile Salpetersäure von 1·51 spec. Gew. und 1 Baumwolle. Die Baumwolle wird in letzterer Mischung bei 50° gut durchgeknetet und dann 24 Stunden stehen gelassen.

Bechamp hat gefunden, dass bei der Temperatur des kochenden Wassers eine concentrirte Lösung des Eisenchlorürs in der Schiesswolle eine solche Umwandlung hervorbringt, dass sich wieder die gewöhnliche Baumwolle regenerirt; es schlägt sich unter Entwicklung von Stickoxydgas und dunkler Färbung der Lösung Eisenoxyd auf die Baumwollenfaser nieder.

Collodium elasticum.

Lauras empfiehlt ein Collodium elasticum, er löst 8 Theile Schiesswolle in 125 Theilen Aether und 8 Theilen Alcohol, schmilzt 2 Theile venetianischen Terpentin, 2 Theile Ricinusöl und 2 Theile Wachs zusammen, löst die geschmolzene Masse in 6 Theilen Aether und fügt diese Lösung zur ersteren.

---

162. Colophonium.

Geigenharz.

Das durch Ausschmelzen des Rückstandes von der Terpentinölgewinnung erhaltene Harz ist dicht, brüchig, röthlich braun, glänzend, halbdurchscheinend, gibt ein gelblichweisses Pulver, ist in Weingeist, in Oelen und in Aether löslich. Geruch und Geschmack sind schwach harzig und terpentinartig.

Eigenschaften. Das Colophonium wird gegenwärtig in grosser Menge aus Amerika bezogen; man gewinnt es theils aus dem an die Fichtenbäume sich ansetzenden Waldweihrauch, theils aus dem Rückstande, der bei der Destillation des Terpentinöles bleibt, indem man denselben so lange schmilzt, bis alle Feuchtigkeit verdunstet ist. Das Colophonium ist in Aether, Alcohol, in fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich und wird durch Steinöl in zwei Harze zerlegt, von welchen das eine in Steinöl unlöslich ist; mit alkalischen Lösungen gekocht bildet es die Harzseifen, welche aus ihrer wässerigen Lösung durch Kochsalz nicht abgeschieden werden, auch keinen Seifenleim bilden; man stellt diese Verbindungen dar, indem man zum schmelzendem Colophon kleine Portionen Kalilauge zusetzt, wo sich unter Entwicklung von Wasserdampf eine harte brüchige Masse bildet, die bei richtigem Verhältnisse von Kali sich in Wasser und heissem Leinöl vollständig löst. Das Colophonium erweicht bei 39° und schmilzt bei 135°, bei stärkerem Erhitzen färbt es sich dunkel und zersetzt sich in der Glühhitze unter Entwicklung einer grossen Menge ziemlich reinen Leuchtgases.

Chemische Bestandtheile. Der chemische Bestand des Colophons ist noch sehr mangelhaft ermittelt. Nach Unverdorben besteht das Colophon aus zwei sauren Harzen — der Pinin- und Silvinsäure, und aus einer geringen Menge eines indifferenten Harzes. Das Verhältniss beider Säuren ist in dem Colophon sehr verschieden, immer ist die Pininsäure vorherrschend, und das braune Colophon soll nur aus Pininsäure bestehen. Beide Säuren sind isomer nach der Formel $C_{40}H_{30}O_4$ zusammengesetzt. Man scheidet beide Säuren durch Behandeln mit 72 % kaltem Weingeist, der die Pininsäure fast ganz löst, die Silvinsäure ungelöst lässt; diese kann aus siedendem Weingeiste krystallisirt erhalten werden, jene krystallisirt nicht, beide lösen sich in Steinöl auf; ihre Verbindungen mit Magnesia unterscheiden sich durch ein verschiedenes Verhalten zu Weingeist. Die pininsaure Magnesia ist in Weingeist unlöslich, die silvinsaure dagegen löslich. Die weingeistige Lösung beider Säuren nimmt aus der Luft allmälig Sauerstoff auf. Wird die Pininsäure geschmolzen, so verwandelt sie sich in Colophonsäure, ein braunes Harz, das auch bis zu 10 % im Colophonium vorkommen soll.

163. Conchae marinae.

Meermuscheln.

Die scheibenförmigen, ungleichklappigen Muscheln von Ostrea edulis Linn., eines allgemein bekannten kopflosen Weichthieres, das in den europäischen Meeren lebt.

---

164. Conchae praeparatae.

Gereinigte Meermuscheln.

Die Meermuscheln sind mit gemeinem Wasser auszukochen, mit Bürsten vom anhängenden Schmutze zu reinigen, gut abzuwaschen, zu trocknen und zu pulvern; das Pulver ist fein verrieben aufzubewahren.

Die Austerschalen sind nicht sehr hart, lassen sich leicht brechen und blättern zum Theile auseinander, sie enthalten nach Rogers 95·18% kohlens., 1·88 phosphorsauren Kalk, 0·4 Kieselerde, 1·6 Wasser und 0·45 thierische Substanz. Ihre grüne Farbe wird zuweilen durch einen Kupfergehalt bedingt. Um ein sehr zartes Pulver zu erhalten, müssen die in einem Mörser gepulverten Schalen in einer flachen Reibschale unter Wasser zum feinsten Schlamme abgerieben werden, was eine ziemlich mühsame Arbeit ist. Das Pulver muss sich zart anfühlen und darf keine glänzenden Theilchen mehr erkennen lassen.

---

165. Conserva Rosarum.

Rosenconserve.

℞

Frische rothe Rosenblüthen . . . . *ein halbes Pfund.*

Zerstosse sie im steinernen Mörser zu einem Brei, dem unter beständigem Reiben hinzufüge

weissen Zucker . . . . . *ein Pfund,*

der in

Rosenwasser . . . . . *vier Unzen*

gelöst ist, bereite daraus nach den Regeln der Kunst eine Conserve.

Diese Conserve hat eine röthliche Farbe, einen süss zusammenziehenden Rosengeschmack und Geruch; hat man ihr die gehörige Consistenz gegeben und an Zucker nicht gespart, so hält sie sich an einem kühlen Orte bewahrt längere Zeit, ohne schimmlicht zu werden. Ihre vorherrschenden Bestandtheile, welche die arzneilichen Wirkungen bedingen, sind Gerbstoff und ätherisches Oel.

---

166. Corallium rubrum.

Rothe Coralle.

Der allgemein bekannte Stock von Isis nobilis Linn. aus der Gattung der Corallineen; die Handelswaare ist von den verschiedenartigen Einmengungen, womit er überkrustet zu sein pflegt, gereiniget und gepulvert aufzubewahren.

Erläuterungen. In den Apotheken werden die zarteren strohhalm- bis federkieldicken Zweige — Korallenbruch — des rothen Korallenstammes vorräthig gehalten. Die fleischige, milchende Haut, in der die Polypen sitzen, bildet beim Vertrocknen eine dünne Kalkkruste, die theils mechanisch abgelöst, theils durch Einlegen der Stücke in Essig aufgelöst wird. Die rothen Korallen zeigen keine Poren, sie sind ungegliedert, die schlanken Aeste endigen mit zum Theil Hirschgeweih ähnlichen Zinken. Ihr Bruch ist kleinkörnig, matt, das Pulver blassroth, mit Terpentinöl digerirt wird es weiss, in Salpetersäure und Salzsäure lösen sie sich bis auf einen geringen Rückstand auf, sie bestehen der Hauptmasse nach aus kohlensaurem Kalk und sollen Spuren von Jod enthalten. Das Corallenpulver wird in der Art bereitet, dass man die gewaschenen und getrockneten Corallen entweder fein pulvert und dann durch ein Beuteltuch schlägt, oder dass man sie pulvert, durch ein Haarsieb schlägt, mehrere Male mit kochendem Wasser auswäscht, endlich auf einem Reibsteine abreibt, das feinste durch Schlämmen absondert und den Rückstand sofort ähnlich behandelt, bis Alles in ein impalpables Pulver verwandelt ist. Man gebraucht das Corallenpulver theils als Ingrediens bei Zahnpulvern, theils innerlich als absorbirendes Mittel; nur noch die schwedische und französische Pharmacopöe führen dasselbe als Arzneipräparat auf.

---

167. Cortex Aurantiorum.

Pomeranzenschalen.

Malicorium Aurantii (Flavedo corticis Aurantiorum).

Die abgezogene und getrocknete Schale der reifen Früchte von Citrus Aurantium Linn., eines in den wärmeren Gegenden des ganzen Erdkreises cultivirten Baumes, besteht aus einer äusseren runzlich drüsigen, rothbraunen, von ätherischem Oele erfüllten aromatischen Rinden- (welche man Flavedo corticis Aurantiorum nennt) und aus einer inneren schwammigen, weissen, bitteren Markschichte.

Sie kommt in dünnen, harten, mehr oder weniger zusammengerollten, etwa dem vierten Theil der Frucht entsprechenden Abschnitten vor, die in Folge des Austrocknens aussen eine schmutzig braune, orangerothe oder olivengrüne Farbe haben.

Beim Einkaufe ist die aromreichere Schale auszuwählen.

Linné begreift unter der Bezeichnung Citrus Aurantium sowohl den süssen (Citrus Aurantium Risso), als den bitteren (Citrus Bigaradia Duhamel, C. vulgaris Risso) Pomeranzenbaum, und offenbar ist ersterer aus dem letzteren durch Cultur hervorgegangen. Die officinellen Bestandtheile wurden vorzüglich von dem bitteren Baume entnommen. Von beiden gibt es zahreiche Spielarten, ihre Früchte liefern die im Handel vorkommenden Pomeranzenschalen. Man Sorten.
unterscheidet 1. die gewöhnlichen Pomeranzenschalen und zieht die spanischen und portugiesischen den italienischen vor. Die Stücke sind bis zwei Linien dick, roth oder gelbbraun, vertieft, punktirt und enthalten viel schwammiges Mark; 2. die curassavische Pomeranzenschale, die von Curaçao und Barbados bezogen wird, weit dünner als die europäische, selten bis über eine Linie dick, aussen mehr oder weniger schmutzig grün, ins braune ziehend ist, ein dichteres weisses Mark enthält, stärker und angenehmer aromatisch riecht. Der Geschmack beider Sorten ist gleich gewürzhaft bitter. Nach obiger Beschreibung kann die eine oder die andere Sorte zum arzeneilichen Gebrauche dienen, die badische Pharmacopöe bestimmt ausdrücklich, dass die Pomeranzenschalen von Curaçao vorzuziehen sind. Indess kommen von Italien unreife, gleichfalls grün gefärbte Schalen

als curassavische in den Handel, sie sind aber verhältnissmässig kleiner und weniger aromatisch als die echten.

Chemische Bestandtheile. Die wichtigeren chemischen Bestandtheile der Pomeranzenschalen sind: ätherisches Oel (verschieden von dem aus den Blüthen dargestellten), Farb- nnd Extractivstoff, letzterer ist in Wasser löslich.

Behufs des pharmaceutischen Gebrauches wird das weisse Mark von der äusseren Rindenschichte getrennt und letztere allein benützt.

Zubereitung. Da das Ablösen der Markschichte gewöhnlich mit den in Wasser aufgeweichten Schalen vorgenommen wird, wobei die löslichen Bestandtheile, insbesondere der bittere Extractivstoff, verloren gehen, so wäre von der Pharmacopöe wohl eine bestimmtere Vorschrift über die Art der Trennung beider Schichten zu geben gewesen.

Die rohen Pomeranzenschalen ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an und werden dadurch biegsam; diese gestatten eine wohl umständlichere, aber zweckentsprechendere Trennung, als die in Wasser aufgeweichten Schalen; ist der grössere Theil des Markes davon abgelöst, so kann nach dem Zerstossen der ausgetrockneten Rinde der letzte Rest des Markes, welches sich hierbei in ein staubiges Pulver verwandelt, durch Absieben völlig beseitiget werden.

Dunkelbraune und schwarzgefleckte, blasse, moderige, fast geruchlose Schalen siud zu verwerfen, desgleichen die noch unreifen hellgrauen.

---

168. Cortex Cascarillae.

Cascarillenrinde.

Die von den stärkeren Aesten abgezogene Rinde von Croton Eluteria Schwartz, eines Baumes aus der Familie der Euphorbiaceen, der auf den Antillen und Bahamainseln einheimisch ist.

Sie stellt ungefähr 2 Zoll grosse rinnenförmige oder halb zusammengerollte Stücke dar, die auf der äusseren Oberfläche aschgrau, braunroth, runzlich, rauh, mit kurzen Querrissen versehen und sehr oft mit verschiedenen angewachsenen Flechten besetzt sind, die innere Oberfläche ist glatt, kastanienroth oder braun; die ganze Rinde ist ziemlich hart und gewichtig, ihr Querbruch eben, braun, harzartig glänzend. Der Geruch ist eigenthümlich aro-

matisch, der Geschmack würzig, stechend, gerade nicht angenehm bitter. Angezündet entwickelt sich ein schwerer Rauch von moschusartigem Geruche, der den Kopf einnimmt.

Die zarteren der Rinde bisweilen beigemischten Zweige sind zurück zu weisen.

Erläuterungen.

Die Cascarillrinde — Schakarill — hat bei oberflächlicher Betrachtung viele Aehnlichkeit mit der grauen Chinarinde, ist jedoch schon durch den Geruch und Geschmack schnell davon zu unterscheiden. Ihre im Handel vorkommenden Stücke sind meist kürzer, gebrochen, selten bis über 6 Zoll lang, bis 8 Linien breit, $^1/_4$ — 1 Linie dick, die äussere unebene, runzlichte und mit Querrisschen versehene Fläche bekommt durch die Flechten, mit welchen sie meist bedeckt ist, ein verschiedenartig, weiss und dunkel geflecktes, zum Theil ziemlich gezeichnetes Aussehen; fehlt die Oberhaut, so ist die äussere Fläche mehr glatt, hell- oder dunkelbraun, immer mit grau vermischt, gleichsam bestäubt. Die Rinde ist leicht brüchig, der beim Anbrennen entwickelte Geruch wird auch mit dem nach Ambra und Muskatnuss verglichen. Die Rinde liefert ein blassbraunes Pulver. Guibourt unterscheidet noch eine weissliche und eine röthliche Sorte, diese ist aromärmer, aber am meisten adstringirend, sie schmeckt bitter, würzig wie Mastix und riecht schwach terpentinartig.

Chemische Bestandtheile.

Die chemischen Bestandtheile der Cascarillrinde sind nach Tromsdorff ätherisches Oel 1·6, aromatisches, schwach bitteres Harz 15·1, Gummi mit bitterem Extract 18·7 und Holzfaser 65·6. Nach Duval's neuester Analyse enthält diese Rinde Cascarillin, Harz, Wachs, ätherisches Oel, fette Materie, Gerbsäure, rothen Farbstoff nebst den gewöhnlichen Bestandtheilen der Pflanzen.

Cascarillin.

Das Cascarillin ist der krystallisirbare Bitterstoff dieser Rinde, es wird aus dem wässerigen Auszuge, den man mit essigs. Bleioxyd gefällt hat, durch Eindampfen bis zum Erscheinen einer Salzhaut als krystallinische Masse erhalten, die aus Weingeist umkrystallisirt wird. Das Cascarillin ist geruchlos, schmeckt bitter, ist in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich, löst sich in Schwefelsäure mit purpurrother Färbung auf und wird daraus durch Wasser mit grüner Farbe abgeschieden; Salzsäure löst es mit violetter Färbung, Kali entwickelt daraus kein Ammoniak, es ist demnach stickstofffrei. Das Cascarillenharz ist ein Gemenge von zweien, von denen das eine sauer, das andere indifferenter Natur ist; das Cascaril-

lenöl wird an der Luft gelb, zuweilen auch blau und grün und ist nach Völkel gleichfalls ein Gemenge; 8 Pfund Rinde liefern 10 Drachmen Oel.

In Spanien wird die Cascarillrinde zu Räucherungen, dann als Kaumittel benützt, um den Geruch nach dem Tabakrauch zu decken, wird auch dem Tabak selbst beigemengt.

---

169. Cortex Cassiae Cinnamomeae.

Zimmtcassienrinde.

Cortex Cassiae ligneae droguistarum Viennensium.

Die Rinde von Cinnamomum aromaticum Nees, eines in China und auf den Sundainseln einheimischen Baumes aus der Familie der Laurineen, kommt in mit Bast zusammengebundenen, zwei bis vier Pfund schweren Bündeln vor. Die einzelnen Stücke sind von der Oberhaut befreit, spann- und selbst fusslang, röhrig, einfach oder doppelt zusammengerollt, geschlossen, $^1/_3 - ^3/_4$ Linien dick, hart. Sie haben eine fast glatte Oberfläche, die röthlichbraun, bisweilen mit kleinen braunen Flecken besprengt ist, die Textur ist faserig, die Längsfasern sind brüchig, häufig hin und her gebogen.

Der Geruch ist eigenthümlich aromatisch, der Geschmack dem Ceylonischen Zimmte ähnlich, aber schärfer, etwas süss, schleimig.

Offic, Sorten. In den älteren Pharmacopöen, so noch in der bairischen, erscheinen drei officinelle Zimmtsorten: Cinnamomum verum, Cassia cinnamomea und Cassia lignea. Die österreichische Pharmacopöe von 1834 führte die erst- und die letztgenannte Sorte als officinell auf, indess findet man fast allgemein statt der Cassia lignea in den Apotheken die Cassia cinnamomea, was darin seine Erklärung findet, dass bei den Droguisten unter dem Namen Cassia lignea die C. cinnamomea verstanden wird. Auch Pereira nennt die von Cinnamomum aromaticum stammende Rinde C. lignea. In fast allen neueren Pharmacopöen werden nur zwei Zimmtsorten Cinnamomum verum und Cassia cinnamomea als officinell aufgeführt. Die preussische Pharmacopöe hat blos die echte ceylonische Zimmtrinde aufgenommen.

Die Zimmtcassie wächst in China und wird auf Java, so wie in Amerika cultivirt, sie führt auch den Namen indischer Zimmt; der Name Kaneel wird nicht blos für diese, sondern auch für die Sorten des Ceylon-Zimmts gebraucht. Die Röhrenstücke sind zusammengerollt, enthalten aber im Inneren eine dünnere Röhre, wie dies bei dem Ceylon-Zimmt der Fall ist. Die Rinde ist dicker, die Farbe dunkler, der Bruch grob faserig und blässer, die von den Markstrahlen gebildeten Adern dicker, zahlreicher, der Geschmack schärfer als beim Ceylon-Zimmt; das daraus in grösserer Menge gewonnene ätherische Oel ist mit dem aus dem Ceylonischen Zimmt gewonnenen Oele identisch, nur ist letzteres durch einen feineren Geruch und Geschmack ausgezeichnet (vergl. Oleum cinnamomi). Unterscheidende Merkmale. Cassia cinnam.

Die wahre Holzcassie — Mutterzimmt — zeichnet sich durch einen derberen Bau von der Zimmtcassia aus, die äussere Schichte ist dunkel, rothbraun, mit rauhen Erhabenheiten, nicht gestreift, der Bruch eben, bräunlich, der Geruch schwächer, der Geschmack milder, schleimig; es scheint, dass Abarten des echten Zimmts sowohl als der in Amerika cultivirten Zimmtcassie diese Handelssorte liefern, welche sehr häufig mit der Zimmtcassie verwechselt wird. — Die chemische Analyse der Zimmtcassie von Buchholz d. ält. angestellt wies nach 0·8 äth. Oel, 4 geschmackloses weiches Harz, 14·6 gummiges Extract, 64·3 Holzfaser und Pflanzenschleim, Wasser und Verlust 16·3. Von Hess bekam aus ungefähr 12 Pfund Bruchzimmt $2\frac{2}{3}$ Unzen ätherisches Oel nach wiederholter Destillation, Reybaud will aus 25 Pfund Rinde 3 Unzen Oel, dagegen aus der gleichen Menge Ceylonischen Zimmt nur 3 Drachmen erhalten haben. Vauquelin fand in einer Zimmtart 8 Procent Gerbsäure. Cassia lignea. Chemische Bestandtheile.

---

170. Cortex Chinae fuscus.

Braune Chinarinde.

Cortex peruvianus.

Die Rinde von den Zweigen von Cinchona scrobiculata Humb. und Bonpl., Cinchona micrantha Ruiz und Pav., Cinchona glandulifera Ruiz und Pav., so wie von anderen Cinchona-Arten, sämmtlich Bäumen, die in den peruanischen Anden einheimisch sind. Sie

besteht aus Stücken, die von beiden Seiten zusammen gerollt, von der Stärke eines Gänsekieles bis zu der eines kleinen Fingers, kaum über eine halbe Linie dick, aussen mit einer graubraunen Oberhaut bekleidet sind, welche hie und da kleiig, mit wenig tiefen Querrissen, die von einem kaum aufgewulsteten Rande umgeben sind, versehen und durch Längsrunzeln rauh ist. Der Querbruch ist an der äusseren und mittleren dunkler gefärbten Schichte gleichmässig eben, etwas glänzend, an der innersten Schichte dagegen schwach faserig. Der Geruch ist eigenthümlich schwach, der Geschmack bitterlich, etwas zusammenziehend, würzig.

Die Huanuco- und Loxarinde werden den übrigen vorgezogen.

---

171. Cortex Chinae regius.

Königschinarinde.

Die Rinde von Cinchona Calisaya Wedd., eines in den peruanischen Anden einheimischen Baumes aus der Familie der Rubiaceen, wird in flachen oder zusammen gerollten, mehr oder minder dicken, verschieden grossen, zimmtbraunen, aussen entweder mit der Oberhaut bedeckten oder nackten, innen glatten Stücken zu uns gebracht. Man unterscheidet folgende Sorten:

a. Die flache Königschina besteht aus flachen oder rinnenförmigen, von der Oberhaut befreiten, harten (keineswegs schwammigen), meistens stärkeren, bis 6 Linien dicken Stücken, deren innere Oberfläche nicht im mindesten faserig ist.

b. Die zusammen gerollte Königschina besteht aus ein- oder zwei Mal eingerollten, meist ziemlich starken Stücken, die 1—1½ Zoll breit, 3—6 Linien dick sind und auf der äusseren Fläche eine mehlige, weissliche oder graue, querrissige, mit aufgeworfenen Rändern versehene Oberhaut haben, der sehr häufig verschiedene Flechten auf- und eingewachsen sind.

Beide Sorten sind etwas biegsam, zähe, schwerer zu pulvern und zeigen abgebrochen einen ziemlich ebenen Querbruch an den äusseren Schichten, dagegen einen faserigen auf den inneren. Der Geruch ist sehr schwach, lohartig, der Geschmack höchst bitter.

---

172. Cortex Chinae ruber.

Rothe Chinarinde.

Die Rinde von Cinchona nitida Ruiz und Pav., eines in den peruanischen Anden wachsenden Baumes aus den Rubiaceen, wird in dickeren schweren, innen und aussen dunkel oder hellroth braunen Stücken zu uns gebracht; der Geschmack ist sehr bitter, herb, gerade nicht unangenehm.

Vorkommen

Das Vaterland der Chinabäume ist das südliche Amerika und zwar der östliche Abhang der Cordilleren zwischen dem 19° südlicher und 10° nördlicher Breite. Die Höhe des Standortes der Chinabäume beginnt nach Weddel bei etwa 3700 Fuss und endigt in einer Erhebung von 10700 Fuss über der Meeresfläche. Im Handel kommen sehr zahlreiche Sorten von Chinarinde vor, für welche von den verschiedenen Botanikern 18—27 Cinchona-Arten als Stammpflanzen aufgeführt werden. Weddel, welcher die wichtigsten Untersuchungen hierüber in der Heimath der Chinabäume selbst anstellte, beschränkt die Zahl der Cinchona-Arten, von welchen Chinarinden stammen, auf 21, indem er jene Species, welche blos adstringirende Stoffe und keine Chinabasen enthalten, in das Geschlecht Cascarilla einreihte.

Classification der Chinarinden nach

Gemeiniglich pflegt man die Chinasorten nach ihrer Farbe in Classen einzutheilen und man unterschied weisse, graue, gelbe und rothe Chinarinden. Diese Eintheilung muss nach Weddel als ganz unzulässig verworfen werden, denn die Farbe ist nicht bestimmten Species eigenthümlich, sondern es gehören verschieden gefärbte Rinden demselben Baume und gleich gefärbte verschiedenen Species an, so z. B. stammen die grauen Chinarinden von denselben Species wie die gelben und rothen, nur sind sie den jüngeren Bäumen und Zweigen entnommen.

dem anatomischen Baue.

Nach W. lässt sich gegenwärtig eine brauchbare Classification nur auf die Beschaffenheit des anatomischen Baues der Chinarinden selbst stützen, und er geht hierbei von folgenden Betrachtungen aus. Die Rinde zeigt ursprünglich vier deutlich geschiedene, später nur schwierig mehr zu unterscheidende Schichten: 1. die Oberhaut, 2. die äussere Zellschichte (Korkschichte), 3. die innere Zellschichte (Sitz der Borkenbildung), 4. der Bast, die sogenannte Faserschichte; in dieser finden sich eigenthümliche Zellen und Gefässe, welche je nach der

Beschaffenheit der Pflanze verschiedene Säfte führen. Die vegetative Thätigkeit ist während des Lebens der Pflanze in den genannten vier Schichten nicht zu jeder Zeit gleich thätig. Durch den an Umfang immer mehr zunehmenden Holzkörper wird die Rinde gedehnt, sie kann denselben nur so lange völlig bedecken, als ihre eigene Ausdehnung mit dem Anwachsen des Holzkörpers gleichen Schritt halten kann; dies findet in der Bast- und Borkenschichte leichter statt, als in den äusseren, welche absterben und zum Theil hängen bleiben oder auch abfallen. Weddel nennt nun die äussersten in Folge des Wachsthumes des Holzkörpers nach aussen gedrängten und abgestorbenen Rindenschichten Periderma und unterscheidet sie von dem an den Holzkörper anliegenden und denselben noch umschliessenden lebenden Rindentheil, den er Derma nennt. Die dünnen grauen Chinarinden gehören nach Weddel den jüngeren Zweigen und Aesten der verschiedenen Cinchonaarten an, welche bei weiterem Wachsthume die gelben und rothen Rinden liefern. In dünnen Rinden ist die Faserschichte wenig ausgebildet, der Unterschied von Derma und Periderma noch nicht vorhanden, es besteht daher die Rinde aus einer starken Zellenschichte, in der das Cinchonin seinen Sitz hat. Bei der weiteren Entwickelung des Baumes, wo das Derma in Folge der zunächst dem Holzkörper entwickelten neuen Bastzellen nach innen zu sich entwickelt, wird das Periderma nach aussen gedrängt; ersteres bildet sich dabei entweder aus der Faserschichte allein oder aus ihr und der ihr nächst gelegenen Zellschichte, wenn diese noch nicht abgestorben ist. Die Faserschichte enthält allein das Chinin und zwar in den Zellen, zwischen welchen die Fasern liegen. Chinarinden, worin die Fasern kurz und ziemlich von gleicher Länge gleichförmig im Innern eines harzreichen Zellgewebes vertheilt sind, wo dieses Zellgewebe gleichsam jede einzelne Faser auf die Weise isolirt, dass es sich zwischen diese und die angrenzenden Fasern als dünne Schichte drängt, scheinen den grössten Gehalt an Chinin zu führen. Manche Chinarinden zeigen darin eine Verschiedenheit, dass längere Fasern sich zu Bündel dicht an einander legen, wodurch die Rinden mit relativ gleicher Verminderung der zwischen der Faser liegenden chininhältigen Zellen auffallend dicker werden. Diese Anordnung des anatomischen Baues bedingt eine verschiedene Beschaffenheit des Bruches und es kann daher der medicinische Werth der Chinarinden nach ihrem Querbruche bestimmt werden. Finden sich auf demselben überall gleichmässig vertheilte kurze bor-

Daraus sich ergebende Kriterien der Güte.

stige Fasern, so ist die Rinde stark chininhältig; die China Calisaya zeigt diesen Bruch — Faserbruch. Ist dagegen der Bruch glatt, korkartig, fehlen die Fasern ganz oder gegen die äussere Oberfläche zu bald mehr, bald weniger, so enthalten die Rinden wenig Chinin, dagegen mehr Cinchonin (Cinchona pubescens) und Gerbsäure — Korkbruch. In der Mitte stehen die Rinden, welche den Fadenbruch zeigen, sie sind langfaserig, die Bruchfläche erscheint ungleich gefranzt, die Fasern sind mehr in der dem Holzkörper zuliegenden Schichte vertheilt, durch Vereinigung mehrerer dicken und durch stärkere Zwischenlagerung von Zellensubstanz getrennt. Diese Beschaffenheit zeigen besonders die grauen Chinarinden, welche sowohl Cinchonin als Chinin, doch ersteres vorwiegend enthalten.

Gewinnungsweise.

Die Güte der Chinarinden hängt zum Theil auch von ihrer Gewinnungsweise ab. Gegenwärtig werden die meisten Chinarinden südlich von Bolivia, seit neuester Zeit auch in Neu-Granada gesammelt. Der Baum wird zunächst gefällt, die Zweige werden abgehauen, hierauf wird das Periderma durch Schlagen und Klopfen mürbe gemacht und entfernt, das entblöste Derma rein gebürstet und endlich mittelst scharfen Messern abgelöst. Von den Zweigen und Aesten schält man die Rinde ab und lässt das Periderma darauf. In früherer Zeit hatte man der aufsitzenden Flechten wegen grossen Werth auf das Periderma gelegt, weshalb dieses geschont, dagegen die Faserschichte am Baume gelassen wurde. Ebenso hatte man nur die dünneren Rinden gesammelt und daher die werthvollsten von den Stämmen und dicken Aesten ganz verloren gegeben. Das Trocknen der Rinden ist verschieden, die dünneren, aufgerollten Rinden werden an der Sonne getrocknet, die stärkeren dagegen, welche flache Stücke geben sollen, kreuzweise aufgeschichtet und beschwert. Indess finden hierin manche Abänderungen statt. So z. B. lässt man in Neu-Granada das Periderma entweder ganz oder zum Theile auf der Rinde, oft trocknet man die Rinden nicht vollständig aus, wodurch sie zwar an Gewicht gewinnen, aber auf dem Lager verderben, ein übleres Aussehen bekommen und als schlechtere Sorte erscheinen.

Beschreibung der Sorten.

Was die von der Pharmacopöe aufgenommenen drei Handelssorten der Chinarinde betrifft, so mögen folgende Erläuterungen hier ihre Stelle finden:

a. braune.

Unter der Bezeichnung von Cortex chinae fuscus gehen mehrere Arten, unter welchen die Huanuco und die Kronloxa die geschätztesten, die gemeine Loxa Huamalies und Jaen China dagegen die minder werthvollen,

aber sehr häufig eingeführten und gebrauchten Sorten darstellen; die österreichische Pharmacopöe bezieht sich in ihrer Beschreibung auf die Huanuco und echte Loxachina. Die characteristischen Unterschiede lassen sich besser aus der Anschauung, als aus einer umständlichen Beschreibung entnehmen; wir begnügen uns daher mit der Angabe der wesentlichsten Merkmale.

Huanuco. Die Huanuco-China ist gerollt und meist etwas spiralförmig gedreht, an ihr sind alle Rindentheile vorhanden, die äussere Farbe ist weiss, mit dunkleren Flecken untermengt. Bei dickeren Stücken, wo die Epidermis fehlt, geht die Farbe ins Rehgraue bis Zimmtbraune über; sie hat Querrisse, die nicht um die ganze Rinde laufen und keine erhabenen Ränder bilden und Längerunzeln; an dickeren Stücken erscheinen auch Längsfurchen. Die Unterfläche ist splitterig, ihre Farbe hell, rostbraun, die vorwaltende China-Base ist das Cinchonin. Die zu feinen und auch zu dicken holzigen Stücke sind zurück zu weisen; der Geschmack muss kräftig, chinaartig, aromatisch bitter sein.

Loxa vera. Die Loxachina ist der eigentliche Cortex peruvianus der älteren Droguisten, sie wird in mehrere Arten unterschieden und zwar insbesondere in die echte Kron-China, Cortex Chinae de Loxa verus und in die gemeine Loxarinde, Cortex Chinae Loxae vulgaris; erstere kommt für sich allein seltener in den Handel, meist ist sie anderen Sorten beigemischt, ihre zerbrechlichen eingerollten, 2 — 4 Linien dicken Stücke haben eine äussere längsrunzliche, mit kurzen Querrissen unterbrochene, mit warzenartigen Höckern besetzte Oberfläche von ungleich brauner Farbe; die innere Fläche ist ziemlich eben, gestreift, zimmtbraun, der Bruch eben nach innen von derselben Farbe, wenig faserig, nach aussen dunkler braun, Geschmack wenig bitter. Gehalt an Chinabasen nicht unbedeutend, Cinchonin vorwiegend, aber auch Chinin haltend.

Loxa vulgaris. Die gemeine Handelsloxa, die braune Loxa, kommt zusammengerollt und in breiten Stücken in den Handel, die Rindenschichten sind fast alle vorhanden, nur fehlt hie und da die Oberhaut. Die äussere Fläche ist meist rauh, sie hat viele Querrisse mit aufgeworfenen schmalen Rändern, die von breiteren Längsrissen und Runzeln durchsetzt werden, Farbe vorherrschend schiefergrau, aber auch asch- und rehgrau; die innere Fläche ist glatt (zeigt aber deutliche unregelmässige, zarte Längsfasern), zimmtbraun oder dunkelbraun.

Gehalt an Chinabasen gering, Cinchonin vorherrschend, Chinin zuweilen fehlend, Gerbstoff sehr viel.

Die Huamalies-China kommt gleichfalls in Rollen und flachen Stücken vor; die Oberfläche der dünneren Stücke ist ziemlich glatt, auf dickeren Stücken befinden sich zahlreiche Warzen, die Längsrunzeln wellenförmig, seltener von Querrissen unterbrochen, letztere meist nur auf dickeren Stücken vorhanden; die Borkenschichte dünn, schwammig; die Farbe ochergelb bis rothbraun. Der Querbruch ist bei feinen Röhren ziemlich eben, bei dickeren kurzfaserig, fein splitterig. Geschmack mässig bitter, wenig adstringirend; Gehalt an Chinabasen gering, dagegen viel Chinaroth. Huamalies.

Die Jaën-China, Ten-China, wird in eine blasse und in eine dunkle (Pseudoloxa) unterschieden. Die Röhren sind häufig schief; oder hin- und hergebogen, von ungleichem Durchmesser, zum Theil bauchig, die Grundfarbe ist grau oder rothbraun, die schwammige Borke ist so weich, dass sie sich leicht mit dem Nagel abschaben lässt. Die Unterfläche ist bei der dunkeln Sorte uneben, beide Sorten haben viel Aehnlichkeit mit der Huamalies- und Loxa-China, werden auch diesen untermischt, da sie vermöge ihres sehr geringen Alkaloidgehaltes am Werthe selbst noch jenen nachstehen. Jaen.

Die gelben Chinarinden schmecken stärker bitter als zusammenziehend, sind sehr faserig und haben in allen ihren Schichten eine vorherrschende zimmtähnliche Farbe; unter ihnen nimmt die sogenannte Königschina, China Calisaya, den ersten Rang ein. Da sie von den Chinafabrikanten so sehr gesucht wird, ist ihr Werth unverhältnissmässig im Vergleiche zu den übrigen Chinasorten gestiegen, und sie selbst im Detailhandel eine rare Waare geworden. Sie charakterisirt sich 1. durch die Kürze der Bruchfasern; 2. durch die Leichtigkeit, mit welcher sich die Fasern, ohne sich zu biegen, lösen und haften bleiben; 3. durch ihre einförmige Farbe unter der Oberhaut, ohne weisse Marmorzeichnungen; 4. durch ihre Festigkeit, so dass der Strich, mit dem Fingernagel quer über die Innenseite der Rinde geführt, keinen Eindruck, sondern nur eine glänzende Linie hervorbringt; 5. durch die Fingerfurchen mit ihren vorspringen Kämmen, welche durch die vollständige Entfernung des Peridermas entstanden sind, und wodurch die äussere Oberfläche das Aussehen erlangt, als ob in eine weiche Masse seichte Fingereindrücke gezogen wären, ältere Rinden zeigen tiefere Eindrücke. b. gelbe Chinarinden. Calisaya. Charakteristik.

Calisayachina. Die Calisayarinde kommt in zwei Sorten in den Handel, auf Beide bezieht sich die in der Pharmacopöe gegebene Beschreibung. Die eine Sorte findet sich in allen Dimensionen, ist röhrig und hat auch das Periderm, sie stellt die röhrige Königschina dar; die zweite Sorte stellt flache Stücke dar, sie heisst die nackte oder geschälte Königschina.

a. gerollte, Die gerollte Calisaya hat ein ziemlich dickes, unebenes, rauhes, höckeriges Periderm, ringförmige Querrisse, mit etwas aufgeworfenen Rändern, ist von schmalen Längsspalten und breiten Runzeln durchsetzt. Das Periderm ist oben, je nachdem sie mit Flechten besetzt ist, weiss oder grau marmorirt, seltener gelblich oder schwärzlich, unten schiefergrau bis schwärzlich braun. Das Derma ist auf der oberen Fläche rothbraun, glatt, mit linearen und punktförmigen Eindrücken, die den Rissen des Periderms entsprechen; auf der unteren Fläche erscheint es gesättigt zimmtbraun, faserig. Der Querbruch ist eben, gegen die Oberfläche zu harzig, nach der Unterfläche hin kurzfaserig. Die dünnröhrigen Stücke sind den braunen Chinarinden äusserlich auffallend ähnlich, sie haben die Farbe der Huanuco und die rauhe Oberfläche der Loxa.

b. flache, Von der zweiten Sorte unterscheidet man die Königschina in platten oder halbgerollten Stücken — die flache Königsrinde — und die Königschina in geschälten Stücken. Bei ersterer ist das Periderm noch zum Theile vorhanden, bei letzterer fehlt es; jene hat wegen der Quer- und unregelmässigen Längsrisse ein unebenes, holperichtes Aussehen, an den vom Periderm entblössten Stellen zeigt sich die eigentliche hell- oder dunkelzimmtbraune Rindenfarbe; der Querbruch ist glatt, wenig glänzend, gegen Innen feinsplitterig.

c. geschälte. Die flache geschälte Calisaya besteht im Allgemeinen nur aus Derma von 10—15 Millimeter dicken und dichten gleichförmigen Gewebe. Auf der Oberseite ist sie bräunlich oder gelbroth, mit zusammenfliessenden unregelmässigen, am Grunde faserigen Längsfurchen und sich vereinigenden erhabenen Streifen, häufig schwärzlich roth gefleckt. Die untere Seite ist dickfaserig, die Fasern sind gelbroth, bei frischen Stücken ins Orange übergehend. Der Querbruch rein, sehr kurzfaserig, der Längenbruch gleichmässig gefärbt. Weddel unterscheidet vier Varietäten, die eine hat eine weinrothe, die zweite eine mehr blasse Farbe und glatte Oberfläche, und die dritte kommt von dem Stumpf und den Wurzeln früher abgehauener Bäume und besteht aus kurzen flachen, mehr oder weniger gedrehten Stücken

von gleichförmig ochergelber Farbe und schwächer bitterem Geschmack; die vierte endlich hat ein braunes oder schiefergraues Periderm und eine zerstückelte Unterfläche, da sich die Rinde vom Holzkörper nur unvollkommen trennen lässt. Der Gehalt an Cinchonin ist in der Calisaya unbedeutend, dagegen enthält sie bis 3 % Chinin. Sie lässt sich schwieriger als die andern Chinasorten pulvern. Das Pulver ist faserig, gesättiget zimmtbraun.

Gelbe Chinasorten.

Als gelbe Chinarinden sind noch die China de Carthagena dura, de Carthagena fibrosa, Ch. Bogotensis, de Cusco, Ch. pseudoregia und rubiginosa anzuführen. Diese minder geschätzten Sorten enthalten theils weniger Chinin und Cinchonin, theils andere verwandte Basen, so die Bogotensis (Neu-Granada), Chinidin u. s. w.

Rothe Chinasorten.

Die besseren Sorten der rothen Chinarinden stehen an Werth den gelben Rinden sehr nahe. Die ausgezeichnetste Sorte ist die China hispanica, sie kommt meist in flachen Stücken, seltener in Röhren vor. Sie enthält fast noch alle Rindenlagen, nur fehlt stellenweise die Oberhaut; das Periderm ist stärker, entwickelt nicht so hart wie bei der Königschina, sondern mehr schwammig, es finden sich Längsfurchen, Runzeln und Warzen ohne bedeutende Eindrücke auf das Derma; die Unterfläche ist an den grösseren Stücken uneben, die Farbe braunroth. Der Gehalt an Cinchonin soll ungefähr dem an Chinin gleich kommen. Minder werthvolle rothe Rinden sind die surinamische, brasilische, californische; ihr Alkaloidgehalt ist zweifelhaft.

Diagnostische Merkmale und deren Zuverlässigkeit.

Bei der Schwierigkeit, die Chinarinde nach ihrem äusseren Ansehen sicher zu unterscheiden und zu bestimmen, war man seit jeher bemüht, besondere Merkmale aufzusuchen, durch welche die Diagnose sicher gestellt und erleichtert werden könnte. In früherer Zeit hatte man einen vorzüglichen Werth auf die Beschaffenheit der Oberhaut und ihrer Bekleidung mit verschiedenen Cryptogamen gelegt, man glaubte, dass den verschiedenen Chinasorten verschiedene Flechtenarten eigen seien und legte ein grosses Gewicht darauf, dass die äussere Rindenfläche mit vielen Flechten bedeckt sei, so kam es, dass die dunkle Jaënchina (Pseudoloxa), welche in oft mehrere Zoll lange Flechten eingehüllt ist, statt der Kronloxa in den Handel kam und vielfach derselben unterschoben wurde. Flechten und Moose erzeugen sich aber immer nur an dumpfen schattigen Orten, sie deuten immer auf eine kränkliche Beschaffenheit der Pflanze hin, auf welcher sie sitzen, sie können daher bei den Chinarinden um so weniger ein

Cryptogamen.

Merkmal der Güte sein, als gerade die Chinarinden sehr viel an ihrer Güte in dumpfer feuchter Luft einbüssen. Ein eben so arger Missgriff war es, dass man die dünnsten und feinst gerollten Chinarinden für die besten hielt, denn die inneren Rindenschichten sind die gehaltreichsten, aber gerade diese an den zarteren Zweigen am wenigsten ausgebildet; ebenso fehl würde man gehen, wenn man den dicksten schweren Stücken von alten Bäumen, deren Corticalschichten durch dunkle Farbe und holzige Textur sich auszeichnen, den Vorzug geben würde.

Stärke der Rinden.

Da die physicalischen Merkmale und die von dem Bau der Rinden entnommenen Andeutungen sich als nicht genügend erwiesen, suchte man durch Aufstellung chemischer Merkmale die Diagnostik zu erleichtern, man ist aber dabei nicht viel glücklicher gewesen.

Chemische Merkmale.

Nach Buchholz Vorgange pflegt man aus den Chinarinden ein kaltes Infusum und ein Decoct zu bereiten und aus dem Aussehen und Verhalten beider zu Reagentien einen Schluss auf die Güte der Rinde sowohl als auf die Species zu ziehen. So soll der kalte wässerige Aufguss einer guten Huanucochina aus 1 Theile Rinde und 8 Theilen Wasser bereitet, nur blass weingelb gefärbt sein, das Decoct soll heiss braunroth sein, sich beim Erkalten trüben und so wie mit Milch versetzter Kaffee aussehen; Gallustinctur, kleesaures Kali und Alkalien sollen reichliche Niederschläge erzeugen, Eisenoxydlösung soll eine grüne Färbung, Leimlösung fast keine Veränderung bewirken. Das Infusum der Königschina soll wenig gelb gefärbt sein, das Decoct soll sich stark trüben, und die Reactionen der Huanuco in noch höherem Grade hervorbringen. Die rothe China soll ein gelbes ins röthliche ziehendes Infusum geben, das heisse Decoct stärker dunkelbraun als bei der braunen China sein, erkaltet sich trüben, ins Orange übergehen, einen beträchtlichern rothen Bodensatz bilden, gegen Reagentien sich wie das Decoct der Königschina verhalten. Man sieht wie wenig Sicherheit alle diese Merkmale gewähren, selbst die Stärke der durch die genannten Reagentien erhaltenen Niederschläge ist ein zu vager Begriff und von zu vielen Nebenumständen abhängig, als dass sich ein Anhaltspunkt zur Beurtheilung darauf gründen liesse. Man hat daher in neuerer Zeit Methoden ausgesonnen, nach welchen die wichtigeren Bestandtheile der Chinarinden quantitativ bestimmt und somit der wahre Werth der letzteren nach einem verlässlicheren Massstabe gemessen werden könnte. Indess lassen auch sämmtliche bisher empfohlene Unter-

Beschaffenheit des Infusums und Decoctes.

Reagentien.

Quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile

suchungsmethoden bezüglich ihrer Zuverlässigkeit noch Vieles zu wünschen übrig, man wird nie mehr als ein annähernd richtiges Resultat mit denselben erreichen. Ich glaube überhaupt nicht, dass quantitative Analysen von Chinarinden für den Apotheker einen practischen Werth haben. Ist er nicht im Stande, aus dem äusseren Habitus der ihm vorgelegten Waare deren Güte zu beurtheilen, die mit einer kleinen Probe, etwa mit einer Unze angestellte chemische Analyse wird ihm wenig befriedigende Aufschlüsse geben. Die Isolirung und noch mehr die Reindarstellung der Chinabasen gelingt um so schwerer, in je geringerer Menge sie in den Chinarinden enthalten sind und aus kleinen Mengen der letzteren ist kaum eine wägbare Ausbeute zu gewinnen. Will oder kann man für eine quantitative Bestimmung nicht mindestens mehrere Unzen von der Rinde verwenden, so thut man besser, sie ganz zu unterlassen. Bei den quantitativen Analysen der Chinarinden, die zum Zwecke haben, ihren Werth zu bestimmen, nimmt man gewöhnlich nur auf die Qualität und den Gehalt an Chinabasen Rücksicht, die übrigen Bestandtheile der Rinde werden weniger beachtet. Unter den vielen Methoden, die empfohlen wurden, mögen folgende als die beachtenswertheren empfohlen werden.

Methoden Fällung der Basen aus dem sauren wässerigen Auszuge durch Alkali

Eine abgewogene nicht zu kleine Menge gepulverter Rinde wird 2 mal nach einander mit Wasser, das man mit Salzsäure schwach sauer gemacht hat, ausgekocht, die Flüssigkeiten werden abfiltrirt, die Rinde mit Wasser nachgewaschen. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden zur Trockene verdampft, der Rückstand in wenigem mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser aufgelöst und von dem ungelösten Chinaroth abfiltrirt, der Filterrückstand ausgesüsst, die Flüssigkeit wird neuerdings durch Eindampfen concentrirt, dann mit Ammoniak oder kohlensäurefreiem Natron übersättiget. Die dadurch gefällten Chinabasen werden auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen, durch Behandeln mit Aether lassen sich Chinin und Cinchonin von einander trennen.

Mängel

Zur Beurtheilung der Genauigkeit dieser Methode mögen folgende Andeutungen dienen. Die besten Chinarinden enthalten kaum über 3 % Chinabasen. Nimmt man eine Unze Rinde zur Untersuchung, so können im besten Falle 14 Gran Chinin in derselben enthalten sein. Beträgt die Flüssigkeitsmenge, aus der man die Fällung vornimmt, etwa 4 Unzen, so kommt auf einen Gran Chinin 140 Gran Flüssigkeit als Lösungsmittel; nach den gewöhnlichen Angaben erfordert ein Theil Chinin 200 Theile siedendes und 400 Theile kaltes

Wasser zur Lösung, die Gegenwart mancher anorganischen Salze, insbesondere Chlorcalcium (und dieses bildet sich bei dem Ausziehen der Rinde mit Salzsäure), vermehrt die Löslichkeit des Chinins, man kann also sicher sein, bei dieser Bestimmung einen Fehler zu begehen, der $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}$ von dem wahren Werthe beträgt. Andererseits lassen sich die anderen Bestandtheile der Chinarinden bei einer solchen Behandlungsweise nicht völlig von den Chinabasen trennen, und wie viel dieser beigemengt sei, lässt sich aus dem Ansehen nicht entscheiden. Ist die Ungewissheit, welche sich an das analytische Resultat knüpft, schon bei der Untersuchung der besten Sorten vorhanden, so wird man begreifen, dass bei schlechteren Sorten, und gerade diese dürften die Veranlassung zur Probe sein, gar kein befriedigender Aufschluss zu erwarten steht.

Rabourdins Verfahren.

Rabourdin stützt seine analytische Probe auf die Löslichkeit der Chinabasen in Chloroform. Er zieht die Chinarinde mit verdünnter Schwefelsäure aus, setzt dem Auszuge Kalilauge zu, schüttelt darauf mit Chloroform und lässt dasselbe absetzen. Es enthält alles Chinin und Cinchonin, man lässt das Chloroform im Wasserbade verdunsten und behandelt den Rückstand mit Salzsäure, welche die Alkaloide löst, das Chinaroth zurücklässt, die Lösung wird filtrirt und tropfenweise mit Ammoniak versetzt, das zuerst gefällte Chinaroth wird abfiltrirt, hierauf neuerdings Ammoniak zugesetzt, um die Basen zu fällen. Ich habe diese Methode an Huamelieschina versucht, aber mich dabei von ihrem Werthe nicht überzeugen können. Das Chinin ist in Chloroform eben nicht sehr leicht löslich; um sich der vollständigen Lösung zu versichern, bedarf man eine erhebliche Menge, dadurch aber kommt so viel Chinaroth mit in Lösung, dass man bei den nachfolgenden Fällungen nicht mehr sicher ist, ob die erhaltenen Niederschläge von diesem oder von den Chinabasen abhängen.

Nach der Edinburger Pharmacopöe.

Nach der Edinburger Pharmacopöe ist eine Chinarinde gut, welche zu 5 Grammen in 48 Grammen Wasser gekocht und filtrirt mit 24 Gran einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron einen Niederschlag gibt, der in der Flüssigkeit erwärmt schmilzt, nach dem Erkalten 1 Decigramm wiegt, in Kleesäure sich leicht löst.

Winklers Verfahren.

Eine kurz zum Ziele führende und brauchbare Methode ist von Winkler angegeben. Man mengt das abgewogene Chinapulver mit gleichviel Kalkhydrat und der Hälfte Thierkohle aufs innigste und zieht dann die Mischung mit Weingeist aus; der Weingeist wird

abdestillirt, der Rückstand in Essigsäure gelöst, aus der Lösung fällt man durch Ammoniak die Basen.

Gestützt auf gewisse theoretische Ansichten hat man auch nach einigen qualitativen Reactionen die Güte der Chinarinden bestimmen zu können vermeint. So geben Guibourt und die englischen Pharmacognosten, von der Ansicht ausgehend, dass der Alkaloidgehalt der Chinarinden ihrem Kalkgehalte proportional sei, an, dass an dem reichlichen Niederschlag, welchen schwefelsaures Natron oder kleesaures Ammoniak in dem kalten wässerigen Chinaauszug erzeugen, am zuverlässigsten der Gehalt an Chinabasen beurtheilt werden könne. Indess gilt dieses Verhalten nur bei der Königschina, bei den rothen und braunen Rinden aber nicht. Qualitative Reactionen a auf den Kalkgehalt

Aehnlich verhält es sich mit den Reactionen, durch welche die in den Chinarinden enthaltene Menge Gerbsäure nachgewiesen werden soll. Es scheint, dass der Gerbstoffgehalt der Rinden zu dem Alkaloidgehalte im umgekehrten Verhältnisse stehe, man kann daher annehmen, dass eine Rinde, die Brechweinstein und Leimlösungen reichlich fällt und mit Eisenoxyd ein tief grüne oder braune Färbung erzeugt, arm an Chinabasen sei, zuverlässig sind jedoch auch diese Reactionen nicht. b. auf die Gerbsäure,

Der Alkaloidgehalt der einzelnen Chinasorten selbst ist aus folgender Tabelle ersichtlich. Alkaloidgehalt der einzelnen Chinasorten.

Chinasorte.	Cinchonin.	Chinin.	Analytiker.
Huanuco	2·4	—	Riegel und Winkler
	1·8	—	Riegel
	1·0	0·36	Michaelis
	1·58	—	Wittstock
	2·73	—	Santen
	2·5	0·4	Strating
Huamalies	1·46	—	Riegel
	0·93	—	
	1·15	—	Winkler
	1.7	—	Hornemann
	0.85	0·5	Thiel
	0.63	0·36	Michaelis
	1.2	—	Santen
Jaën	0·61	—	Riegel
	0·2	0·05	Geiger
	1·04	0·16	Michaelis

Chinasorte.	Cinchonin.	Chinin.	Analytiker.
Kronloxa	0·41	0·48	Riegel
	0·20	0·26	Göbel
Gemeine Loxa	0·73	—	Riegel
	1·0	0·03	Thiel
	0·24	0.1	Michaelis
China regia	—	3·8	Riegel
	—	2·5	
	—	3·72	Michaelis
	—	2·8	Duflas
	—	2·3	Thiel
	—	0·9	Pelletier und Caventou
	—	1·0–20	Santen
China flava dura	0·8	1·0	Geiger
	0·4	0·42	Santen
	1·35	1·04	Riegel und Buchner

Chinasorte.	Cinchonin.	Chinin.	Analytiker.
China flava fibrosa	0·98	0·98	Buchner
	1·04	1·04	Riegel
	0·9	1·0	Geiger
Ch. Carthag.	1·69	1·69	Winkler
	1·51	2·65	Riegel und Buchner
China rubra	0·42	0·83	Michaelis
	2·4	—	Santen
	0·9	1	
	·8	1·7	Pelletier und Caventou
	1·3	2·34	Duflos
	1·08	1·66	Henry
China Rubiginosa	2·34	1·0	Winkler
	3·0	—	Frank
	2·87	—	Riegel

Die übrigen Bestandtheile der Chinarinden sind: die Chinasäure, die Chinovasäure, die Chinagerbsäure, das Chinaroth nebst den gewöhnlichen Elementarsubstanzen der Pflanzen. Chemische Bestandtheile der Chinarinden.

Die Chinasäure besteht in krystallisirtem Zustande aus $C_{14} H_{12} O_{12}$ sie ist in den Chinarinden an Kalk gebunden. Diese Verbindung macht den Hauptbestandtheil des kalt bereiteten Chinaextractes aus, sie wird als Nebenprodukt bei der Chinabereitung gewonnen und ist in der wässerigen Lösung enthalten, aus der die Basen gefällt wurden. Dampft man die Lösung ein, so krystallisirt bei Syrupconsistenz der chinasaure Kalk in rhomboidalen Blättchen heraus. Aus dem Kalksalze scheidet man die Base durch Schwefelsäure aus. Die Chinasäure sieht der Weinsäure sehr ähnlich, schmeckt stark sauer, nicht bitter, löst sich sehr leicht in Wasser und Alcohol, ihre Salze sind mit Ausnahme des Bleisalzes alle in Wasser löslich. Unter ihren Zersetzungsprodukten ist vorzüglich das Chinon $C_{12} H_4 O_4$ interessant, welches unter der Einwirkung von 4 Theilen Braunstein und 1 Theil Schwefelsäure entsteht; es bildet goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 100° und verflüchtiget sich in, die Augen stark reizenden, Dämpfen von eigenthümlichem durchdringendem Geruch, ist in kaltem Wasser schwer, in Aether und Alcohol leicht löslich, wird von wässerigen Alkalien zu einer schwarz braunen Flüssigkeit zersetzt und bildet mit trockenem Ammoniak zusammengebracht eine smaragdgrüne Masse. Auf dieses Verhalten gründet Stenhouse eine Methode, die echten Chinarinden von den unechten zu unterscheiden. Man kocht etwa ½ Loth Rinde mit Kalk und Wasser, filtrirt die Flüssigkeit ab, dampft ein, setzt die Häfte ihres Gewichtes Braunstein und Schwefelsäure zu und destillirt; die erste Portion des Destillates hat eine gelbe Farbe und den eigenthümlichen Geruch nach Chinon. Ammoniak ändert die Farbe des Destillates nach kurzer Zeit in braun, Chlor verwandelt die gelbe Farbe in eine hellgrüne. Diese Reaction wäre allerdings sehr brauchbar, wenn es erwiesen wäre, dass nur die echten Chinarinden Chinasäure enthalten, es ist aber gerade das Entgegengesetzte bekannt, Hlassiwetz hat in der China nova keine Spur einer Pflanzenbase, wohl aber Chinasäure gefunden.

Die Chinovasäure $C_{38} H_{30} O_{10}$ ist in der China nova zuerst aufgefunden worden, kommt aber auch in den echten Chinarinden vor. Sie wird nach dem Kochen der Chinarinden mit Kalkmilch aus der erhaltenen Lösung durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt und durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Entfärbung mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäure farblos erhalten, sie bildet gummiähnliche Stücke, schmeckt intensiv bitter, ist in Wasser fast unlöslich und wird aus der alcoholischen Lösung durch Wasser gefällt, oxydirende Substanzen greifen sie fast gar nicht an. Mit den Alkalien und alk. Erden gibt sie in Wasser leicht lösliche Verbindungen, mit Metallsalzen erzeugt sie Fällungen.

Die Chinagerbsäure ist in ihrem Verhalten der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, oxydirt sich in wässeriger Lösung sehr rasch an der Luft, so dass es schwer hält, ihre wahre Zusammensetzung zu ermitteln; sie ist in dem Chinaextract enthalten. Ihr Umwandlungsproduct ist das Chinaroth, das sich schon in den Rinden selbst vorfindet, und daraus beim Behandeln mit salzsäurehältigem Alcohol isolirt werden kann. Es verbindet sich mit Kalk zu einer in Wasser

unlöslichen Verbindung, löst sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe, auch in Weingeist und Aether.

Fälschung der Chinarinde. Die Chinarinden erleiden ihres höheren Preises wegen mancherlei Fälschungen, den braunen Rinden sind die Rinden von Eichen, Weiden, Rosskastanien, Mehlbeerenbaum (Crataegus Aria) unterschoben worden, bei genauer Besichtigung lassen sich solche Fälschungen sicher erkennen, und nur bei dünnröhrigen Rinden besonders bei Weidenrinden kann die Fälschung bei einer minder aufmerksamen Betrachtung übersehen werden, indess lässt schon der Mangel an Querrissen und an Flechten, sowie die grössere Glätte der Oberfläche den Betrug erkennen, der wässerige Auszug wird weder durch Alkalien, noch durch Galläpfeltinctur gefällt, da in diesen Rinden eine Pflanzenbase nicht enthalten ist. Die Rinde des Mehlbeerbaumes ist aussen mehr weiss, innen mehr roth als die Chinarinde, sie schmeckt stärker zusammenziehend. Ueberhaupt ist jede braune Chinarinde, die aussen glatt und wie polirt, schwärzlich oder blassgelb oder roth schillernd, und innen weiss oder grau aussieht, sowie jene, welche zähe oder schwammicht, auf dem Bruche holzicht oder mehlicht, die zerfressen oder moderig ist, sowie die ganz geschmacklose oder sehr unangenehm bitter oder ekelhaft adstringirend schmeckende verdächtig und entweder als verdorbene alte oder verfälschte anzusehen. Bereits ausgezogene und wieder getrocknete Chinarinden sind dunkler an Farbe und geben ein beim Erkalten nicht trüb und lehmfarbig werdendes, sondern ein fast klares Decoct.

Vermischung mit schlechteren Sorten. Häufiger als die Fälschung mit andern Rinden geschieht, werden den besseren Chinasorten schlechtere oder veraltete Chinarinden beigemischt. So benützt man zum Vermischen der Calisayarinde vorzüglich die Rinden von Cinch. boliviana, ovata, var. rufinervis, seltener von Cinch. scrobiculata. Die Rinden von Cinch. ovata zeigen auf ihrem Querbruch längere festsitzende, biegsame Fasern, der boliviana fehlt die gleichförmige rothbraune Färbung, sie ist durch ihr ganzes Derma hindurch weisslich marmorirt. Die gerollte Calisaya ist der scrobiculata und ovata ver. rufinervis sehr ähnlich, nur die grössere Dicke des Periderms bei der Calisaya und ein stärker entwickelter harziger Kreis auf der Bruchfläche bei der Loxa bieten einige Anhaltspunkte zur Unterscheidung, in der Farbe ähnelt die dünnröhrige Königschina sehr der Huanuco. Die China rubra unterliegt gleichfalls vielen Fälschungen, häufig verwandelt man die China flava dura durch Beizen in Kalkwasser in China rubra, oder

man färbt schlechtere Chinasorten mit Fernambuckdecoct oder durch Abreiben und Bestäuben mit rothem Sandelholz, Bolus etc., in den ersteren Fällen wird die wässerige Abkochung auffallend röthlich gefärbt erscheinen, Bolus lässt sich durch Abreiben leicht wegbringen und so die wahre Farbe der Oberfläche bloslegen.

Untersuchungsmethode von Stenhouse.

Stenhouse glaubte, gestützt auf die Eigenschaft des Chinins und Cinchonins, mit überschüssigen Alkalien der Destillation unterworfen, sich in eine ölartige Base — das Chinolin — zu verwandeln, ein Verfahren gefunden zu haben, wodurch sehr leicht echte Chinarinden von unechten zu unterscheiden wären, er zieht die Rinde mit Schwefelsäure aus, fällt den Auszug mit Alkali, sammelt den erhaltenen Niederschlag und destillirt ihn mit einem grossen Ueberschuss von Kali. Das Auftreten eines Oeles, das im Wasser untersinkt und alkalisch reagirt, sehr bitter scharf schmeckt und den Ignatiusbohnen ähnlich riecht, soll den Beweis für das Dasein der genannten Chinabasen liefern. Das Chinolin ist aber nicht ein Zersetzungsprodukt, das den Chinabasen eigenthümlich angehörte, sondern tritt nicht selten als Produkt der destructiven Destillation auf, man hat es auch aus dem Strychnin, dem Berberin, dem Pelosin erhalten, es findet sich im Steinkohlentheeröl. Es lässt sich sonach aus dessen Auftreten keineswegs die Substanz bestimmen, aus der es entstanden ist.

Bestimmungen d. verschiedenen Pharmacopöen über die offic. Chinarinden.

Die vorige österreichische und die gegenwärtige preussische Pharmacopöe führen blos die braune und gelbe Chinarinde als officinell auf, fast alle übrigen Pharmacopöen haben nebstdem noch die rothe China aufgenommen. Viele gaben sehr umständliche Beschreibungen der einzelnen Sorten und die gewöhnlichen chemischen Reactionen mit Leimlösung, Gallustinctur, Brechweinstein, Eisenchlorid an, in der schleswig-holsteinischen Pharmacopöe findet sich die auffallende Bemerkung, dass Sorten, deren Aufgüsse durch Galläpfeltinctur stark gefällt oder durch Eisenchlorid graublau gefärbt werden, zu verwerfen sind. Meist werden als officinelle Sorten ausdrücklich die Huanuco, die Calisaya und die Cortex chinae ruber ausdrücklich vorgeschrieben. Die kurhessische Pharmacopöe bemerkt bei den braunen Rinden, dass die Huanuco, Huamalies minor und Ten China zu verwerfen seien, die badische und dänische Pharmacopöe fordern für die Calisaya, dass das wässerige Decoct durch Glaubersalz gefällt werde (Kalkreaction). Fast allgemein wird vor der Verwechslung der Königschina mit der China de Carthagena gewarnt und für diese als charakteristisches Merkmal angegeben, dass sie keine Risse, eine

gelbliche Farbe und eine sehr dünne äussere Schichte habe. Die Londoner Pharmacopöe fordert von der Königschina, dass 1 Pfund derselben 3 Drachmen schwefelsaures Chinin geben.

---

173. Cortex Cinnomomi Ceylonici.

Ceylonische Zimmtrinde.

Cinnamomum acutum.

Die vorzüglich von den dreijährigen Zweigchen abgezogene, durch Schaben von der Oberhaut und den äusseren Rindenschichten befreite und an der Sonnenwärme getrocknete Rinde von Cinnamomum Ceylonicum Blum (Laurus Cinnamomum Linn.), einem unansehnlichen auf der Insel Ceylon gepflanzten Baume aus der Familie der Laurineen. Sie stellt rundliche 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuss lange zu centnerschweren Bündeln vereinigte kleinfingerdicke Stäbchen dar, die aus der gebrechlichen, kaum mehr als kartenblattdicken Rinde so geformt werden, dass die eingerollten, sich dicht anliegenden Schichten in der Mitte gar keinen leeren Raum übrig lassen. Die der Rinde eigenthümliche Zimmtfarbe ist auf der äusseren Seite weniger gesättiget, ins Gelbe neigend, auf der Bastseite ins Braune übergehend. Der Bruch ist faserig, dessen Fibern biegsam, der Geruch eigenthümlich aromatisch, der Geschmack süsslich würzig, etwas herbe, keineswegs schleimig.

Handelssorten. Im Handel unterscheidet man den echten Zimmt nach seiner Grösse in langen, in kurzen und in Bruch, für seine Güte gelten die Ausdrücke fein, mittelfein, ordinär. Die beste nur selten zu uns gelangende Sorte wird in Cochinchina gewonnen. Der auf Java und den andern ostindischen Inseln gesammelte steht dem Ceylonzimmt nach, die geringste Sorte liefert Westindien und Brasilien. Die beste Sorte zeichnet sich durch ihre fast goldgelbe Farbe aus, sie besteht aus dünnen biegsamen Stücken von durchdringendem Zimmtgeruch und feurigem süsslichen Geschmack. Zimmt, welcher hart, dick, dunkelbraun von Farbe ist, einen unreinen, viel Herbes, Schleimiges enthaltenden Geschmack hat, taugt nichts. Der seines ätherischen Oeles durch Ausziehen mit Weingeist beraubte, ist nicht

Kriterien der Güte.

nur an seinem schwachen Geruch und Geschmack, sondern auch an seiner dunklen Farbe zu erkennen. Mit Culilawan-Zimmt verfälschte Zimmtrinde schmeckt und riecht nelkenartig, scharf, etwas bitterlich, ist dickrindig, blassbräunlich. Die chemischen Bestandtheile des Ceylonzimmts sind, in so weit man sie kennt, von denen der Zimmtcassie nicht wesentlich verschieden.

174. Cortex Citri.

Citronenschalen.

Die frisch abgezogene und getrocknete Rinde von den reifen Früchten von Citrus medica Linn., einem Baume aus der Familie der Aurantiaceen, besteht aus einer citronengelben, aromatischen, etwas bitteren, runzlicht punktirten, an von ätherischem Oele strotzenden Bläschen reichen äusseren, und einer geschmacklosen, weissen, schwammigen inneren Schichte.

Chemische Bestandtheile.

Die Citronenschalen enthalten nebst ätherischem Oele ein durch Wasser und Weingeist ungefähr in gleicher Menge ausziehbares Extract von gelbbrauner Farbe, das etwa den 4. Theil vom Gewichte der ihres Markes möglichst befreiten Schalen beträgt. Dessen nähere Bestandtheile sind unbekannt. Die Kerne der Frucht enthalten einen krystallisirbaren stickstofffreien Bitterstoff, das Limonin, welches in Alcohol, in concentrirtem Essig und in Mineralsäuren, vorzüglich leicht in Kali sich löst und durch Wasser aus seiner weingeistigen und essigsauren, durch Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert gefällt wird.

† 175. Cortex Granati.

Granatwurzelrinde.

Die von den Wurzelästen abgezogene Rinde von Punica Granatum Linn., einem Baume aus der Familie der Myrtaceen, der im Oriente einheimisch ist und im südlichen Europa gezogen wird. Sie kommt im Handel in rinnenförmigen, zusammengekrümmten, $^1/_4$ bis eine Linie dicken Stücken vor, die eine höckerige, rauhe, graugelbe,

grün gefleckte äussere und eine schmutzig grüne oder gelbe splitterige innere Oberfläche haben, der hie und da noch dem blass gelben Splint abhängt.

Der Bruch ist ungleich gelblich, der Geruch schwach widrig, der Geschmack unangenehm bitter zusammenziehend.

Chemisches Verhalten. Die zum arzeneilichen Zweck bestimmte Wurzelrinde soll von den wildwachsenden Bäumen entnommen werden, sie ist reich an Gerbstoff und daher färbt sich ihr wässeriger Aufguss mit Eisenchlorid stark blauschwarz, charakteristisch für diese Rinde ist auch die braungelbe Färbung, welche sie dem Speichel beim Kauen ertheilt; ihr wässeriger Auszug ist braun gefärbt, er erzeugt mit Alaun und Bleizucker reichliche gelbe Niederschläge, das Decoct trübt sich beim Erkalten schmutzig braungelb. Die chemischen Bestandtheile der Granatwurzelrinde sind nicht genau bekannt; nebst dem Gerbstoff der Granatin. nach Davy über 18, nach Wackenroder bis 22 % beträgt, etwas Fett und Harz hat man 2 Stoffe gefunden und den einen Granatin, den andern Punicin genannt, das Granatin ist als Mannit Punicin. erkannt worden, vom Punicin weiss man nur, dass es eine harzige, amorphe Masse ist, die sich in Säuren lösen und aus dieser Lösung durch Ammoniak fällen lässt, einen scharfen dem unreinen Veratrin ähnlichen Geschmack besitzt, nach Art harziger Körper verbrennt. Landerer will eine vom Mannit wesentlich abweichende krystallisirbare Substanz, die er gleichfalls Granatin nannte, aus dem alcoholischen Extracte erhalten haben; wir kennen aber auch von dieser Substanz nicht mehr als den Namen.

Verfälschungen. Die Granatwurzelrinde wird häufig verfälscht oder verwechselt. Am gewöhnlichsten mengt man ihr die Rinde von den Aesten und Zweigen des Granatbaumes bei, man erkennt diese Unterschiebung an den mit der Lupe sichtbaren Cryptogamen, welche auf der Stammrinde, nicht aber auf der Wurzelrinde vorkommen. Eine Verwechslung kann geschehen mit der wahren und falschen Angusturarinde, Eisenchlorid fällt den Aufguss der wahren Angustura graugelb, den der falschen bouteillengrün; die von Portugal kommende Granatwurzelrinde gleicht insbesondere in ihrem Aussehen der Angusturarinde, sie ist viel stärker als die in Frankreich gesammelte. Eine Verwechslung oder Fälschung mit der Rinde von Morus nigra lässt sich daran erkennen, dass letztere wie mit kleinen Rissen bedeckt erscheint, eine

sehr faserige Textur zeigt, widrig riecht, süsslich fade, schleimig schmeckt, ein röthliches Infusum gibt, das mit Eisenchlorid nicht verändert wird und auch gegen Leimlösung indifferent sich verhält; die Wurzelrinde des gemeinen Buchses ist hellgelb, schmeckt sehr bitter aber nicht adstringirend und reagirt nicht auf Leimlösung. Die Rinde von Berberis vulgaris färbt allerdings beim Kauen den Speichel gelb, aber sie schmeckt nicht adstringirend, gibt ein schön gelb gefärbtes Infusum, das durch Eisensolution nicht verändert wird.

Bestimmungen der Pharmacopöen.

In mehreren Pharmacopöen ist nebst der Wurzelrinde auch die Schale der Frucht vorgeschrieben, so in der griechischen, hamburgischen, französischen und nordamerikanischen Pharmacopöe, die Londoner, schleswig-holsteinische und kurhessische Pharmacopöe schreiben blos die Granatäpfelschale zum arzeneilichen Gebrauche vor. Sie enthält vorzüglich Gerbstoff nebst Schleim und Harz.

† 176. Cortex Mezerei.

Seidelbastrinde (Kellerhalsrinde).

Die gegen Ende des Winters zur Blüthezeit von dem Stamme und den stärkeren Aesten abgezogene, ausgebreitete und getrocknete Rinde von Daphne Mezereum Linn., einem unansehnlichen Strauche aus der Familie der Daphnearten, der auf den bewaldeten Berghöhen des mittleren und nördlichen Europa wächst, stellt riemenförmige, sehr zähe, aussen mit einer glatten braunen Oberhaut bekleidete, innen weisslich gelbe, etwas glänzende Stücke dar.

Der Geruch fehlt, der Geschmack ist höchst scharf ätzend.

Pharmacognostische Merkmale.

Die Rinde von Daphne Mezereum wird zur Winterszeit vor der Entwicklung der Blüthenknospe, sowohl vom Stamme und den stärkeren Zweigen als auch von der Wurzel abgezogen, dann getrocknet in Knäuel gewunden. Sie hat frisch eine grünliche oder röthlich braune, getrocknet eine bräunlich oder grünlichgelbe Farbe, unter der leicht entfernbaren glatten Oberhaut liegt eine grüne, mit dem Baste fest verbundene Zellenlage, welche die wirksamsten Bestandtheile enthält, der Bast ist weiss, zähe, feinfaserig. Die Rinde von Daphne Gnidium, welche die französische Pharmacopöe vorschreibt und die hamburgische, nordamerikanische und griechische Pharmacopöe neben

Offic. Daphnearten.

der von D. Mezereum zulässt, ist mehr braun, dicht mit Narben besetzt. Die Rinde von Daphne Laureola, welche die hannoverische, hamburgische und bairische Pharmacopöe anzuwenden gestatten, dürfte kaum Gegenstand der Einsammlung sein, da D. Laureola in Deutschland zu vereinzelt vorkommt. Die russische Pharmacopöe gestattet, die Edinburger und Londoner Pharmacopöen schreiben geradezu die Wurzelrinde von D. Mezereum als officinellen Bestandtheil vor.

Allen Arten dieser Familie kommt eine eigenthümliche Schärfe zu, welche vermuthlich in dem allgemein verbreiteten Weichharz ihren Sitz hat. Ueber die chemischen Bestandtheile dieser Pflanze bestehen sehr ungenügende und sich zum Theil widerstreitende Angaben. Vauquelin erhielt aus der Daphne alpina eine scharfe in Wasser lösliche flüssige Materie, die Gmelin und Bär nicht wieder finden konnten, ihr Destillat enthielt allerdings Spuren eines ätherischen Oeles, dem aber der scharfe Geschmack fehlt. Aus dem weingeistigen Extract schieden sie durch Fällung mit Bleiessig und Zersetzen des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff eine indifferente, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alcohol und Aether leichter lösliche Substanz — Daphnin — ab, das in büschelförmig vereinigten Säulen krystallisirt, mässig bitter, etwas herbe schmeckt, völlig indifferenter Natur ist, von Alkalien gelb gefärbt wird. — Das in der Seidelbastrinde enthaltene Harz ist dunkelgrün gefärbt, löslich in Weingeist und Aether und wird durch Vermittlung der anderen mit Wasser ausziehbaren Stoffe auch vom Wasser gelöst, es ist offenbar eine gemengte Substanz, deren nähere Gemengtheile unbekannt sind, in ihr liegt die blasenziehende Wirkung des Seidelbastes; nach übereinstimmenden Erfahrungen lässt sich auch durch fette Oele die scharfe Substanz aus dem Alcoholextracte ausziehen. Als weitere Bestandtheile der Rinde von D. Mezereum werden noch angeführt Zucker, eine gummiartige Materie, welche bei der trockenen Destillation viel Ammoniak gibt und durch Galläpfeltinktur gefällt wird, gelbfärbendes Princip, braunrother Extractivstoff, Aepfelsäure (?). Die Asche enthält viel phosphorsauren Kalk, unter den verschiedenen Daphnearten scheint D. Laureola von dem scharfen Princip am wenigsten, nach Squire nur $^3/_4$ so viel als D. Mezereum, zu enthalten. Von dem D. Mezereum waren ehedem auch die Beeren Semina Coccognidii gebräuchlich, sie sind frisch roth, erbsengross, trocken dunkelgraubraun, ihr von einer glänzenden dunkelbraunen sehr zerbrech-

Chemische Bestandtheile.

Semina Coccognidii.

lichen Schale umschlossener Kern ist sehr ölig. Sie wirken sehr drastisch, in bedeutenden Gaben leicht tödtlich.

Die Güte des Seidelbastes ergibt sich aus dem Ansehen, die untere Fläche soll weiss oder gelblich weiss, wollig, glänzend, nicht braun sein, der Geschmack lässt Verwechslungen leicht entdecken.

---

177. Cortex nucum Juglandis viridis exterior.

Aeussere grüne Wallnusschale.

Cortex nucum Juglandis.

Das fleischige Exocarpium der reifen Früchte von Juglans regia Linn., einem allgemein bekannten Obstbaume, ist aussen grün, glatt, innen weiss, etwas schwammig, lässt sich von dem beinharten holzigen Endocarpium (der Nussschale) leicht trennen, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, einen bitter scharfen, fast ätzenden Geschmack, befleckt die Finger dunkelbraun. Beim Trocknen wird sie braun und erhält dabei einen mildern, aber mehr bitteren Geschmack.

Seit Bernays und Buchner das Vorkommen von Gerbstoff in den grünen Nussschalen bestritten haben, wissen wir über die chemischen Bestandtheile derselben gar nichts Gewisses.

---

178. Cortex Quercus.

Eichenrinde.

Die im Frühlinge vor der Entwicklung der Blätter von den jüngeren Stämmen abgezogene Rinde von Quercus pedunculata Ehrh. und Quercus sessiliflora Sm., bei uns einheimischer Bäume, aus der Familie der Cupuliferen, ist aussen silberweiss glänzend oder bräunlichgrau, glatt oder runzlicht, rissig, höckerig, innen weiss, nach dem Trocknen dunkel zimmtbraun, faserig splitterig, geruchlos, von sehr zusammenziehendem Geschmacke.

Gewöhnlich wird für den arzneilichen Gebrauch die Eichenrinde von den jüngeren Aesten und Stämmen benützt, auch die Pharmacopöe

weist in ihrer Beschreibung auf diese hin, wiewohl sie, sich selbst untreu, die runzlichte, rissige, höckerige, also von älteren Stämmen entnommene Rinde zulässt. Der wesentlichste Bestandtheil in der Rinde ist Gerbstoff und etwas Gallussäure, ersterer beträgt ungefähr 16% nach Davys Bestimmungen, die Analysen anderer Chemiker haben einen Gerbstoffgehalt von 3—10·5 % nachgewiesen, da indess allen diesen Bestimmungen die Voraussetzung zu Grunde lag, es sei die Gerbsäure der Eichenlohe mit der der Galläpfel identisch, so kann auch auf dieselben kein besonderer Werth gelegt werden; dass diese Voraussetzung unbegründet sei, beweisen Stenhouse Erfahrungen, der aus dem Gerbstoff der Eichenlohe, wiewohl er Eisensalze schwarz färbt, weder Gallus- noch Pyrogallussäure erhalten konnte. Die Rinde enthält im Frühjahr mehr Gerbstoff als im Herbste. Gerber fand in Wasser lösliche Bestandtheile 27·06, durch Kali und Salzsäure ausziehbare Substanz 13·3 und unlöslichen Rückstand 58·2, aus dem wässerigen Extracte schied er mit Weingeist 1·1 % Gallussäure und 5·6 % Gerbsäure ab. Sein Quercin gehört zu den vielen hypothetischen Substanzen, die man aus Pflanzentheilen ausschied, es dürfte sich bei weiteren Untersuchungen erst ergeben, ob es ein der Eichenrinde eigenthümlicher Stoff sei, ob nicht.

Chemische Bestandtheile.

179. Cortex Salicis.

Weidenrinde.

Die von den zwei- und dreijährigen Aesten gesammelte Rinde von Salix fragilis Linn. und anderen verwandten an Bächen und Gräben überall wachsenden Baumarten mit gestielten fruchttragenden Kätzchen und hinfälligen Schuppen, aus der Familie der Salicineen ist dünn, biegsam, aussen braun oder grünlich, ziemlich glatt, firnissartig glänzend, innen gelblich, im frischen Zustande von bittermandelartigem Geruch und bitterem zusammenziehenden Geschmack.

Chemische Bestandtheile.

Die wichtigeren Bestandtheile der Weidenrinde sind das Salicin und der Gerbstoff, ersteres lässt sich an der Rinde schon durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure nachweisen, indem es damit eine blutrothe Färbung erzeugt. Die Menge an Salicin beträgt zwischen

3 und 4 %. Man hat nicht in allen Weidenrinden Salicin gefunden, dagegen dasselbe auch in mehreren Pappelarten und in den Blüthen der Spiraea ulmaria nachgewiesen; übrigens findet sich das Salicin nicht blos in der Rinde, sondern auch in den Blättern und weiblichen Blüthen. (Das weitere vergl. bei Salicinum.) Pelletier und Caventou haben in der Weidenrinde noch eisengrünenden Gerbstoff, rothbraune in Weingeist lösliche Materie, Gummi, Holzfaser und eine (mit Bittererde ein in Wasser und Weingeist lösliches Salz bildende) Säure gefunden. Die Asche der Rinde enthält vorherrschend kohlensauren Kalk, das Weidenholz enthält mehr alkalische als Erdsalze.

180. Cortex Simarubae.

Simarubarinde (Ruhrrinde.)

Die Wurzelrinde von Simaruba officinalis DC. und Simaruba medicinalis Endl., Bäumen des tropischen Amerika, aus der Familie der Simarubeen, kommt im Handel in verschieden langen, mehr oder minder breiten und flachen, ungefähr zwei Linien dicken, leichten, schwammigen, sehr zähfaserigen Stücken vor, die eine äussere schmutzig gelbe, höckerig warzige, rauhe und eine innere graugelbe glatte Oberfläche haben, sie ist geruchlos, von sehr bitterem Geschmacke.

Dieses obsolet gewordene Arzneimittel kommt in zoll- bis handbreiten zusammengewickelten, grösstentheils flachen, seltener gerollten Stücken vor, die von oben herein sehr weich und korkig, dann bastig, faserig und sehr rissig wird, die Bastlagen sind sehr biegsam, locker, lassen sich nicht quer brechen, die Rinde ist überhaupt schwer zu pulvern. Sie schmeckt so bitter wie Quassia, enthält Schleim, Quassin (?) Harz und ein der Benzoe ähnlich riechendes Oel. Schwach bittere, dunkelbraune, holzige, weniger zähe und mehr glatte Rinden sind zu verwerfen. Die Abkochung der ersten Rinde trübt sich beim Erkalten und wird röthlich braun.

181. Crocus.

Safran.

Die in drei keilförmigen Lappen gespaltene Narbe von Crocus sativus Linn., einer im Oriente einheimischen, gegenwärtig auch in mehreren Gegenden Europas gepflanzten Iridee, wird von der kaum entfalteten Blüthe abgeschnitten und behutsam getrocknet; sie ist von gesättigt orangegelber Farbe, durchdringendem, etwas narkotischem Geruch, bitterem würzigen Geschmack, färbt beim Kauen den Speichel intensiv gelb. Soll vom Lichte geschützt aufbewahrt werden. Man hüte sich vor gefälschtem.

In den Apotheken ist vorräthig zu halten
a. österreichischer und
b. französischer Safran.

Sorten. Der Safran, wie er im Handel vorkommt, besteht aus einem Haufwerk von 1—1½ Zoll langen, dünnen biegsamen, fettglänzenden, orange- oder braunrothen, sich fettig anfühlenden, gekrümmten und in einandergedrehten Fäden, welche aus der Narbe der Safranpflanze bestehen, und denen häufig noch der gelb gefärbte Griffel anhängt, der durch Reiben mit Butter und warmem Wasser künstlich gefärbt wird. Eine derart gemengte Waare führt den Namen Feminell. Der Safran färbt grosse Mengen Wasser und Weingeist intensiv gelb und erzeugt auf Papier keinen Fettfleck. Er lässt sich schwer pulvern, er muss vorher zu diesem Behufe scharf ausgetrocknet werden, was aber nicht durch Anwendung von Wärme, sondern unter einer Glocke über Chlorcalcium oder Schwefelsäure geschehen soll. Unter den europäischen Safransorten ist der österreichische der geschätzteste, er ist frei von eingemengten Blüthentheilen und trocken, die Narben sind gross, dunkelroth, feurig, von starkem Safrangeruch, wegen seines hohen Preises unterliegt er vielen Fälschungen und ist darum auch hie und da so in Misscredit gekommen, dass z. B. die badische Pharmacopöe geradezu vor dessen Einkauf warnt. Ihm zunächst steht der französische Safran und zwar der von Gatinois und der von Avignon; ersterer stellt die bessere Sorte dar, er ist mit weniger gelben Theilen vermischt, hat einen starken Geruch, ist geschmeidig und trocken, von schöner, dunkelroth glänzender Farbe. Schlechtere Sorten sind der türkische, spanische, sicilische und cala-

bresische Safran. Der Neapolitanische oder Aquilasafran kommt auf österreichischen Handelsplätzen häufig vor, ist etwas blässer von Farbe, hat aber noch sehr stark tingirende Kraft, steht dem französischen Safran von Gatinois nach. Die österreichische Pharmacopöe bestimmt zum arzeneilichen Gebrauche den österreichischen Safran, und nur die äusserlich angewendeten Arzneimittel lässt sie mit französischem Safran bereiten.

Chemische Bestandtheile.

Die chemischen Bestandtheile des Safrans sind ätherisches Oel (7 % nach Henry), Farbstoff (Polichroit 42 % Henry), Wachs, Gummi (Traubenzucker nach Quadrat) und eine eigenthümliche Säure nebst den gewöhnlichen Elementartheilen der Pflanzen. Das flüchtige Oel ist gelb, leichter als Wasser, wird aber bald zu einer weisslichen, in Wasser untersinkenden Masse; es lässt sich vom Farbstoffe durch Destillation nur bei Zusatz von Kali vollständig trennen; die Asche beträgt 8·93 %, reagirt alkalisch, besteht aus Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselerde, Chlormetallen, Kali, Natron, Kalk und Magnesia.

Farbstoff

Der Farbstoff ist ein morgenrothes geruchloses Pulver, löst sich in Wasser, leichter in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, ist in Alcohol leicht, in Aether schwer löslich, conc. Mineralsäuren verändern ihn unter verschiedenartiger Färbung, verdünnte Mineralsäuren scheiden ihn aus seinen Lösungen in bräunlich rothen, organische Säuren in rothen Flocken ab; concentrirte alkalische Lösungen wirken in der Kochhitze des Wassers zersetzend auf den Farbstoff, und bei der Destillation geht ein öliger Körper über, der sich vom Safranöl durch seinen Geruch unterscheidet.

Beim Ausziehen des Safrans mit Aether erhält man nach dem Verdunsten des Auszugs eine fettige Masse, die bei 18° schmilzt und aus siedendem Alcohol theilweise krystallisirt. Der mit Aether ausgezogene Safran gibt beim Auskochen mit Wasser seinen Farbstoff an dieses ab. Er kann durch Ausfällen des Decoctes mit Bleiessig, Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Auskochen des dem Schwefelblei beigemengten Farbstoffes mit Weingeist isolirt werden.

Merkmale des echten und gefälschten Safrans.

Guter Safran muss sich durch seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack auszeichnen, von schön feuriger, dunkelrother Farbe sein, darf sich nicht schmierig oder feucht anfühlen, soll aber die Finger beim Kneten stark anfärben. Mit Fett zugerichteter Safran macht Fettflecken auf dem Papiere, zu feuchter färbt es; die zur Verfälschung des Safrans benützten Blüthentheile von Calendula officina-

lis, Arnica, Punica Granatum, Carthamus tinctorius lassen sich bei genauer Betrachtung schon erkennen, besonders wenn man den verdächtigen Safran in Wasser aufweicht, wobei die Sexualorgane deutlicher hervortreten und sich unterscheiden lassen; geräucherte Fleischfasern erzeugen beim Verbrennen den widerlichen Geruch nach verbranntem Horn; bereits ausgezogener Safran färbt, so wie alle genannten Fälschungsmittel, den Speichel und das Wasser sehr wenig. Die Unterschiebung der Blüthentheile des Crocus vernus lässt sich nach Müller an der dunkelgrünen Farbe erkennen, die der verdächtige Safran beim Befeuchten mit conc. Schwefelsäure annimmt; echter Safran färbt sich damit erst blau, dann schnell braun (vergl. oben Verhalten des Farbstoffes zu conc. Säuren).

Aufbewahrung. Die österreichischen Safranhändler bewahren ihren Safran in lose schliessenden Holzschachteln auf, entgegen den gewöhnlichen Vorschriften, denen zufolge die Verwahrung in gut verschlossenen, vor dem Luftzutritt bewahrten Blechbüchsen oder Glasgefässen geschehen soll. Diese Aufbewahrungsart kann im Kleinen, ohne der Güte der Waare Abbruch zu thun, stattfinden, grössere Vorräthe müssen in Holzkisten an kühlen Orten bewahrt werden, welche den Luftzutritt gestatten, sonst werden sie dumpfig.

---

182. Cubebae.

Cubeben (Cubebenpfeffer).

Die ausgetrockneten Beeren von Piper Cubeba Linn., einem in Ostindien einheimischen Strauche aus der Familie der Piperaceen, sind dürre, halbkugelig, auf einem oben zu verdickten Stiele sitzend, schwarzbraungrau, graulich bereift; aussen runzlicht, die Runzeln bilden regelmässig Fünf- und Sechsecke; innen einsaamig, der Saame hängt mit dem ausgetrockneten Fruchtfleische zusammen, ist hart, gebrechlich. Der Geruch ist feurig aromatisch, der Geschmack pfeffer- und campherartig.

Chemische Bestandtheile. Die nicht völlig reifen Früchte von Piper Cubeba führen von dem stielförmig verlängerten Grundtheile der Beeren auch den Namen Piper caudatum, sie enthalten als wesentlichste Bestandtheile ein flüchtiges Oel, ein scharfes Harz und eine eigenthümliche

indifferente Substanz, das Cubebin. Das Cubeben-Oel ist in wechselnder Menge im Cubebenpfeffer enthalten; mit Wasser destillirt erhält man 6—7 Procent. Oberdörfer erhielt nach wiederholter Destillation aus 4 Pfund frisch in Hamburg angelangten Cubeben 8 Unzen Oel; dieses riecht gewürzhaft, schmeckt schwach aromatisch bitter, ist ziemlich dickflüssig, setzt ein Stearopten ab, das campherartig schmeckt, schwach nach Cubeben riecht, in Alcohol, Aether, in fetten und flüchtigen Oelen löslich ist. Das Cubebenöl lässt sich für sich ohne Zersetzung nicht destilliren. Das Harz der Cubeben ist nicht genauer untersucht. Durch Ausziehen der bereits mit Aether behandelten Cubeben mit siedendem Alcohol erhielt Manheim eine gelbgrüne weiche, harzige Masse, die er Cubebin nannte, indess Cubebin. ist sie offenbar ein Gemenge und verdient daher diesen Namen nicht. Das eigentliche Cubebin wurde von Capitaine und Soubeiran dargestellt, sie ziehen das von der Bereitung des Cubebenöls zurückbleibende Mark mit Alcohol aus, lösen das alcoholische Extract in wässerigem Kali und fällen daraus durch eine Säure das Cubebin, welches sie aus Wasser umkrystallisiren. Es ist weiss, geschmack- und geruchlos, krystallisirt in kleinen gruppenförmig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 120° zu einer harzigen Masse, ist in Wasser und kaltem Alcohol kaum, dagegen in siedendem Alcohol in solcher Menge löslich, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt. In Aether, in Essigsäure, in Chloroform, in fetten und ätherischen Oelen löst es sich gleichfalls; conc. Schwefelsäure färbt es roth und zerstört es. Das Cubebin scheidet sich aus dem ätherischen Cubebenextracte nach langem Stehen krystallinisch aus. Schuck stellt es durch Ausziehen der mit $\frac{1}{6}$ Aetzkalk gemischten Cubeben mit Weingeist, Behandeln des eingedampften Extractes mit verdünnter Kalilösung, Ausziehen des hierbei bleibenden Rückstandes in Weingeist, Kochen mit Thierkohle dar; 17 Unzen Cubeben lieferten 15 Gran Cubebin; zieht man das alcoholische Extract des Cubebenöls mit schwachem, siedendem Weingeiste aus, so bleibt das Harz zurück, wogegen das Cubebin sich löst und beim Erkalten auskrystallisirt.

Die Cubeben sind in letzter Zeit öfter verfälscht mit Piment, Fälschungen. schwarzem Pfeffer und Kreuzbeeren vorgekommen, letztere haben noch die meiste Aehnlichkeit mit dem Cubebenpfeffer, sie sind aber viersaamig und ihr Stielchen lässt sich ohne Verletzung der Beere abziehen, was beim Cubebenpfeffer nicht möglich ist. Mangel an Geruch und an dem würzigen Geschmacke würden gleichfalls diese

Fälschung entdecken. Den Früchten der anderen Pfefferarten fehlt das Fruchtstielchen.

Cubeben-Präparate. Die Cubeben lassen sich sehr schwer pulvern, das beste Präparat wäre ein bei gelinder Wärme bereitetes alcoholisches oder ätherisches Extract. In Frankreich hat man ein Extract alcoolique de cubebe, de Puche, das durch Ausziehen des Cubebenpulvers mit 56 ° (Cartier) Weingeist im Verdrängungsapparate erhalten wird; es soll so viel Weingeist ausgezogen werden, als Cubebenpulver verwendet wurde, die erhaltene Tinctur ist das Präparat. Das Cubebin de Labelonie dagegen wird erhalten, indem Cubebenpulver zuerst mit Aether, dann mit Alcohol im Verdrängungsapparate ausgezogen wird, die erhaltenen Tincturen werden jede für sich verdunstet, die Rückstände zusammengemischt, 1 Theil dieses Extractes entspricht 5 Theilen Cubeben.

In neuerer Zeit wurde von den Aerzten häufig Cubebin verordnet. Da mit diesem Namen nicht blos die von Capitaine und Soubeiran dargestellte indifferente Substanz, sondern auch das Stearopten des Cubebenöls, das von Manheim erhaltene harzige Gemenge belegt und gewiss auch dispensirt wurde, so darf man sich nicht wundern, dass die klinischen Erfahrungen über die Heilkraft des Cubebins so widersprechend ausfielen.

---

† 183. Cuprum aceticum crystallisatum.

Krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd.

Aerugo crystallisata. Flores viridis aeris (Acetas cupricus).

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es stellt grüne prismatische Krystalle dar, welche an der Luft verwittern, metallisch herbe schmecken, in 5 Theilen heissem, in 13½ Theilen kaltem Wasser sich lösen.

In der Pharmacie sind zwei Verbindungen des Kupferoxydes mit Essigsäure im Gebrauche: das neutrale essigsaure Kupferoxyd und das basisch essigsaure Kupferoxyd, der sogenannte Grünspan; vergl. Cuprum subaceticum crudum.

Bereitungsweise. Die erstere Verbindung ist die, welche die Pharmacopöe vorschreibt, sie wird fabriksmässig bereitet und zwar entweder

durch Auflösen des basischen Salzes in Essigsäure oder durch Zerlegung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Bleizucker, wobei (wenn beide Salze im Verhältnisse ihrer Mischungsgewichte zusammen gemischt werden, also auf 1 Gwthl. Kupfervitriol 1·5 Bleizucker) sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd niederschlägt, während das gebildete essigsaure Kupferoxyd in der Flüssigkeit gelöst bleibt und durch Eindampfen bis zur Krystallisation gewonnen wird. Dieses neutrale, im Handel auch destillirter oder krystallisirter Grünspan ge- Eigenschaften.
nannte Salz besteht aus gleichen Aequivalenten Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser CuO, $C_4H_3O_3 + HO$, kann aber auch mit 5 Aeq. Wasser erhalten werden, wenn man das 1 Aeq. Wasser enthaltende Salz in mit wenig Essigsäure angesäuertem Wasser bei gelinder Wärme bis zur Sättigung auflöst und dann die Lösung an einem kühlen Orte stehen lässt. Das Salz mit 1 Aeq. Wasser bildet dunkelgrüne rhombische Säulen, das mit 5 Aeq. Wasser dagegen blaue Rhombenoctaeder. Jene verwittern oberflächlich an der Luft und bedecken sich mit einem grünen Pulver, diese werden in einer Temperatur von 30—35° grün und undurchsichtig und verlieren dabei 4 Aeq. von ihrem Krystallwasser, ohne ihren Zusammenhang einzubüssen. Bei Zutritt der Luft erhitzt, entzündet sich das neutrale essigsaure Kupferoxyd und brennt mit intensiv grüner Flamme. Man hat aus diesem Salze in früherer Zeit das Essigsäurehydrat dargestellt, welches aber immer acetonhältig wurde.

---

184. Cuprum aluminatum.

Kupferalaun.

***Lapis divinus. (Lapis St. Yvesi)* (Augenstein).**

℞

Gemeines basisch essigsaures Kupferoxyd,
Alaun,
Gereinigten Salpeter . . . . . *von jedem drei Unzen.*

Gepulvert und innigst gemengt schmelze sie in einem steinzeugenen Gefässe. Zur erkalteten und gepulverten Masse mische aufs Sorgfältigste hinzu

Gepulverten Campher . . . *ein und eine halbe Drachme.*

Bewahre sie in gut verschlossenem Gefässe.

Es sei eine grüne Masse von ausnehmendem Camphergeruch.

Allgemeine Erläuterungen.

Die zum Schmelzen dieses Gemisches erforderliche Temperatur liegt weit unter der Glühhitze; zunächst ist es der Alaun, welcher vermöge seiner grossen Menge an Krystallwasser in den Fluss kommt und dann den Salpeter und Grünspan gleichfalls zum Zerfliessen bringt. Erhitzt man zu stark oder zu anhaltend, so entweicht Wasser und die flüssige Masse erstarrt oder es erfolgt gar eine Verpuffung des Gemisches; man unterbricht daher die Schmelzung, wenn das ganze Gemenge flüssig geworden ist; gemeiniglich pflegt man der flüssigen Masse das Campherpulver zuzusetzen, da aber durch die höhere Temperatur sich viel von demselben verflüchtiget, so hat die österreichische Pharmacopöe seit jeher vorgeschrieben, dass die erkaltete und gepulverte Masse aufs innigste mit dem Campher zusammen gerieben werde. Abweichend von den anderen Pharmacopöen, aber in Uebereinstimmung mit den älteren Vorschriften, nimmt die österreichische Pharmacopöe den gemeinen Grünspan statt des gegenwärtig allgemein üblichen Kupfervitriols als das eine Ingrediens. Nur die englische und nordamerikanische Pharmacopöe geben für die Darstellung dieses Präparates keine Vorschrift, die übrigen zeigen in der Wahl der einzelnen Bestandtheile eine seltene Uebereinstimmung. Der Augenstein erfordert zwischen 8 und 12 Theile zur Lösung, ist er gut bereitet, so soll er einen sehr geringen Rückstand ungelöst lassen.

---

† 185. Cuprum chloratum ammoniacale solutum concentratum.

Concentrirte Kupferchlorid-Ammoniaklösung.

(Liquor cupri ammoniato muriatici.)

℞

Gereinigtes schwefelsaures Kupferoxyd . . . *eine Unze.*

Löse es in

destillirtem Wasser . . . . . *zehn Unzen.*

Tröpfle hinzu

aufgelöstes kohlensaures Kali . . . *so viel nöthig ist* zur vollständigen Fällung.

Löse hierauf . . . . . *fünf und dreissig Gran*

von dem mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag in

der nöthigen Menge

verdünnter Salzsäure.

Füge hinzu

gereinigten Salmiak . . . . . *eine Unze*

und von

destillirtem Wasser . . . . . *eine solche Menge,*

dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit . . . . . *fünf Unzen*

beträgt.

Es sei eine smaragdgrüne, klare Flüssigkeit von herbem, metallischem Geschmacke, welche in einer Drachme einen halben Gran metallisches Kupfer und zwölf Gran Salmiak enthält.

Erläuterungen bezüglich der Bereitungsweise.

Dieses Präparat dient blos zur Darstellung der nachfolgenden zwei in der neueren Arzneimittellehre völlig obsolet gewordenen Köchlinischen Präparate. Die vorstehende Vorschrift umfasst zwei für sich geschiedene Operationen, es soll zunächst kohlensaures Kupferoxyd bereitet werden, um aus diesem nach Buchner's Vorschrift das Kupferchlorid-Chlorammonium darzustellen. Zur Fällung von 1 Unze Kupfervitriol werden 4 Drachmen 25½ Gran trocknes kohlensaures Kali oder 13 Drachmen 15½ Gran von der officinellen kohlensauren Kalilösung erfordert. Der Niederschlag ist nicht neutrales, sondern basisch kohlensaures Kupferoxyd, dessen Zusammensetzung von der Temperatur abhängt, bei welcher die Fällung erfolgt. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so erhält man einen blauen Niederschlag, der aus 1 Aeq. neutralem kohlensauren Kupferoxyd, aus 1 Aeq. Kupferoxydhydrat und 1 Aeq. Wasser $CuOCO_2 + CuOHO + HO$ besteht; dieser blaue Niederschlag ändert sich aber, wenn er mit der Flüssigkeit einige Zeit in Berührung oder im feuchten Zustande gelinde erwärmt wird, in eine grüne Verbindung um, welche 1 Aeq. Wasser weniger enthält und die beim Fällen des Kupfervitriols bei gelinder Wärme erhalten wird. Erreicht die Temperatur die Siedhitze, so wird der grüne Niederschlag unter Entwicklung von Kohlensäure braun. Es erhellet hieraus, dass der von der Pharmacopöe gestellten Forderung, dass in einer Drachme der Auflösung des Kupferchlorid-Ammoniaks ½ Gran metallisches Kupfer enthalten sein solle, nicht immer, sondern nur dann entsprochen werde, wenn man 35 Gran kohlensaures Kupferoxyd von der Zusammensetzung $CuOCO_2 + CuOHO$ zur Lösung

benützt. Ein Salz von dieser Zusammensetzung erhält man aber nur, wenn die Fällung des Kupfervitriols bei ganz gelinder Wärme erfolgt und der Niederschlag mit warmem Wasser gewaschen wurde. Würde man aber den Niederschlag mit Wasser kochen, so scheiden sich daraus Wasser und Kohlensäure ab und man erhält eine kupferreichere Verbindung. Köchlin bereitete seine Lösung in der Art, dass er Kupferfeile bei Zutritt der Luft mit Ammoniak digerirte, bis die Flüssigkeit eine gesättigt dunkelblaue Farbe annahm und dann diese mit so viel Salzsäure versetzte, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löste und die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hatte. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile müssen bei einem so dargestellten Präparate noch weit mehr schwanken, als bei dem von der Pharmacopöe adoptirten Verfahren. Weniger umständlich und viel sicherer würde das Präparat von constanter Zusammensetzung erhalten, wenn statt 35 Gran kohlensaurem Kupferoxyd $20^1/_5$ Gran metallisches Kupfer in mit wenigen Tropfen Salpetersäure versetzter Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockene gebracht und dann mit Salmiak und Wasser zu 5 Unzen wieder aufgelöst würde. Die Menge des Salmiaks steht in dem Präparate zur Menge des Kupfers nicht im stöchiometrischen Verhältnisse, um eine Doppelverbindung aus Kupferchlorid-Chlorammonium zu bilden, sondern ist im bedeutenden Ueberschusse vorhanden.

Präparate der übrigen Pharmacopöen.

Die hamburgische, sächsische, schleswig-holsteinische, kurhessische und bairische Pharmacopöe führen dieses Präparat unter dem Namen Liquor cupri ammoniato muriatici auf und bemerken dabei, dss 2 Drachmen desselben, mit 20 Unzen Wasser verdünnt, das Aqua antimiasmatica (Liquor Beisseri) darstellen.

---

† 186. Cuprum chloratum ammoniacale solutum dilutum.

Verdünnte Kupferchlorid-Ammoniaklösung.

Aqua antimiasmatica Köchlini simplex.

℞

Concentrirte Kupferchlorid-Ammoniaklösung	*eine Drachme.*
Destillirtes Wasser	*zehn Unzen.*

Mische und bewahre sie.

---

† 187. Cuprum chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solutum concentratum.

Concentrirte quecksilberhältige Kupferchlorid-Ammoniaklösung.

℞

Concentrirte Kupferchlorid-Ammoniaklösung . . *eine Unze.*
Aetzendes Quecksilberchlorid . . . . . *dreissig Gran.*
Bewahre die filtrirte Lösung.

---

† 188. Cuprum chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solutum dilutum.

Verdünnte quecksilberhältige Kupferchlorid-Ammoniaklösung.

Aqua antimiasmatica Köchlini composita.

℞

Concentrirte quecksilberhältige Kupferchlorid-Ammoniaklösung *eine Drachme.*
Destillirtes Wasser . . . . . *zehn Unzen.*
Mische und bewahre sie.

Ein gänzlich obsoletes Arzneimittel!

---

† 189. Cuprum subaceticum crudum.

Rohes basisch essigsaures Kupferoxyd.

Aerugo vulgaris. Viride aeris **(Gemeiner Grünspan).**

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es stellt schwer zerbrechliche, zerreibliche, mehr oder minder bläulichgrüne Klumpen von unvollkommen blätterigem Bruche dar.

Es sei trocken, in Essigsäure fast vollständig löslich.

Eine Handelswaare, die verschiedene Unreinigkeiten eingemengt enthält, ist zurück zu weisen.

Grünspansorten. Der gemeine Grünspan kommt in zweierlei Sorten in den Handel, als blauer und als grüner Grünspan. Der blaue Grünspan wird in der Art erhalten, dass man altes Kupferblech mit sauer gewordenen Weintrebern bei Luftzutritt in Berührung bringt; der grüne Grünspan wird mittelst Essig erzeugt, indem man Kupferblech mit Essig befeuchtet dem Luftzutritt auf geeignete Weise aussetzt, oder dass man Kupferplatten mit in Essig getauchten Tüchern aufschichtet nnd von Zeit zu Zeit die Tuchlappen aufs Neue mit Essig tränkt, bis sich eine Grünspandecke von genügender Dicke gebildet hat. Auch bei diesem Verfahren muss man für den ungehinderten Zutritt der Luft Sorge tragen. Diese beiden Sorten enthalten allerdings dieselben Bestandtheile, Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser, aber in verschiedenen quantitativen Verhältnissen. Der blaue Grünspan enthält als Hauptbestandtheil halb essigsaures Kupferoxyd (1 Aeq. Essigsäure, 2 Aeq. Kupferoxyd und 6 Aeq. Wasser $\bar{A}c,CuO+6\,aq.$); der grüne dagegen zwei Drittel essigsaures Kupferoxyd (2 Aeq. Essigsäure, 3 Aeq. Kupferoxyd und 6 Aeq. Wasser, $2\,\bar{A}c,3CuO+6\,aq.$). Beiden sind wechselnde Mengen von anderen Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd und Kupferoxydul, zuweilen selbst metallisches Kupfer und kohlensaures Kupferoxyd beigemengt. Keine der beiden Sorten lässt sich durch Wasser reinigen; denn übergiesst man Grünspan, so zerfällt er zu einem weichen Teig, das Wasser färbt sich blau und eine Menge blauer Krystallschuppen bleiben ungelöst; diese bestehen aber nur mehr aus drittel essigsaurem Kupferoxyd, wogegen neutrales und zwei Drittel essigsaures Kupferoxyd in der Flüssigkeit enthalten ist. Lässt man warmes Wasser darauf einwirken, so geht die Zersetzung des Grünspans noch weiter, es scheidet sich ein überbasisches Salz als brauner Niederschlag aus.

Zusammensetzung.

Verhalten zu Wasser.

Der blaue Grünspan besteht aus einer Menge feiner Krystallschuppen und gibt ein schönes hellblaues Pulver, der grüne hat ein weniger krystallinisches Ansehen, er enthält häufig mehr Kupferoxyd wie der blaue, aber besitzt keine so constante Zusammensetzung, so dass er zuweilen, wenn sein Gehalt an drittelsaurem Salze gering ist, nicht mehr Kupferoxyd wie der blaue, aber stets mehr Essigsäure enthält, auch ist er reiner als der blaue und stets frei von mechanischen Einmengungen, von den Trauben, ihren Schalen und Kernen. Aus diesem Grunde ist er auch zum pharmaceutischen Gebrauche geeigneter.

Merkmale der Güte. Besserer Grünspan löst sich in Essig- oder verdünnter Salzsäure mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes, beträgt

dieser bis 5 %, so ist derselbe als zu unrein verwerflich, zeigt sich beim Zugiessen der Säure lebhaftes Aufbrausen, so enthält der Grünspan viel kohlensaures Kupferoxyd, gibt seine essigsaure Lösung mit Chlorbaryum einen Niederschlag, so ist Kupfervitriol demselben beigemengt, erzeugt überschüssiges Ammoniak eine Fällung, so sind fremde Basen zugegen.

† 190. Cuprum sulfuricum.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

***Vitriolum Cupri (de Cypro) seu caeruleum. Sulfas Cupri crystallisatus* (Kupfervitriol).**

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es stellt blaue rhomboidische Prismen von unangenehm herbem Geschmacke dar, die an der Luft wenig verwittern, sich in drei Theilen kaltem, in einem Theile heissem Wasser lösen, in Weingeist unlöslich sind.

Es soll frei von Zink und nicht zu sehr eisenhältig sein.

Bereitungsweisen.

Der Kupfervitriol kommt gegenwärtig in genügend reinem Zustande im Handel vor, so dass dessen Darstellung in pharmaceutischen Laboratorien füglich aufgegeben werden kann und factisch aufgegeben ist. Die fabriksmässige Erzeugung geschieht auf die verschiedendste Art; viel Kupfervitriol wird bei der Silberscheidung als Nebenprodukt erhalten, man stellt ihn durch Rösten und Auslaugen des Schwefelkupfers oder von Schwefelkupfer hältigen Kupfererzen dar. Im Kleinen hat man denselben meist durch Kochen von Kupferblech mit conc. Schwefelsäure bereitet, wobei die Hälfte der Schwefelsäure in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt wird; jene entweicht zum Theil als Gas, zum Theil veranlasst sie die Bildung von Schwefelkupfer; der Sauerstoff vereinigt sich mit dem Kupfer und das so entstandene Kupferoxyd mit der unzersetzten Schwefelsäure zu neutralem schwefelsauren Kupferoxyd. War die Schwefelsäure sehr concentrirt, so bildet sich wasserfreies Salz, ist sie mässig (höchstens mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser) verdünnt, so krystallisirt beim Erkalten aus der sauren Flüssigkeit wasserhältiges Salz aus. Stark verdünnte Schwefelsäure wirkt auf metallisches Kupfer so

schwach ein, dass sie sich zur Auflösung des Kupfers nicht mehr eignet; fügt man ihr aber Salpetersäure hinzu, so erfolgt bei gelinder Wärme rasche Oxydation und Auflösung; die einige Zeit gekochte Lösung liefert salpetersäurefreien Vitriol. Befeuchtet man Kupferspäne mit verdünnter Schwefelsäure, so oxydiren sie sich rasch an der Luft und überziehen sich mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Auf dieses Verhalten gründet Berard ein sehr vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung des Kupfervitriols. Man lässt nämlich auf mit Schwefelsäure befeuchtete Kupferspäne, wenn sie einige Zeit an der Luft gelegen haben, verdünnte Schwefelsäure einwirken, um den gebildeten Kupfervitriol aufzulösen, und giesst hierauf die saure Flüssigkeit von den Spänen ab, um sie wieder mit der Luft in Berührung zu bringen. Wenn man in ähnlicher Weise von Zeit zu Zeit die verdünnte Schwefelsäure immer wieder auf die Kupferspäne giesst, nach etwa 2—3stündiger Berührung wieder entfernt und dann die feuchten Späne neuerdings der Einwirkung der Luft mehrere Stunden überlässt, so erhält man nach und nach eine so sehr mit Kupfervitriol gesättigte Flüssigkeit, dass sich aus derselben in der Kälte Krystalle ausscheiden. Die von ihnen abgegossene saure Flüssigkeit kann immer weiter benützt werden, nur fügt man ihr zuweilen Wasser und Schwefelsäure zu. Auf solche Weise lässt sich ohne viele Arbeit und ohne Anwendung von künstlicher Wärme ganz reiner Kupfervitriol gewinnen.

Eigenschaften. Der krystallisirte Kupfervitriol besteht aus $CuOSO_3 + 5$ aq., er verwittert nur oberflächlich an trockener Luft, beim Erwärmen bis 100° entlässt er aber alles Krystallwasser bis auf 1 Aequivalent, welches erst bei 200° entweicht; das rückbleibende wasserleere Salz ist weiss, es verliert in starker Glühhitze schweflige Säure und Sauerstoff und es bleibt dann nur mehr Kupferoxyd zurück. Das wasserleere Salz nimmt mit grosser Begierde wieder Wasser auf, es kann daher zum Entwässern von wasserhältigen Flüssigkeiten, z. B. Weingeist, benützt werden.

Reinigung von Eisen. Der Kupfervitriol kommt sehr häufig eisenhältig vor. Durch Umkrystallisiren lässt sich das Eisen nicht entfernen, bringt man aber den Kupfervitriol bis zur Glühhitze, so oxydirt sich das Eisenoxydul zu Eisenoxyd und Wasser zieht dann aus der geglühten Masse nur mehr den Kupfervitriol aus. Durch vorausgehendes Befeuchten der Krystalle mit Salpetersäure kann man die Oxydation befördern. Die Gegenwart des Eisens im Kupfervitriol entdeckt man in der

Art, dass man eine Probe in Wasser löst, die Lösung mit Salpetersäure ansäuert oder in dieselbe Chlorgas leitet und hierauf überschüssiges Ammoniak zusetzt. Filtrirt man die erhaltene tief blaue Lösung ab, so bleibt das Eisenoxyd als brauner Niederschlag auf dem Filter; erheblichere Mengen lassen sich an den braunen Flocken erkennen, die sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit zu Boden setzen. Würde man directe der Lösung, ohne vorgängige Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure, Ammoniak zusetzen, so erhielte man keine Fällung von Eisen, weil dieses im Kupfervitriol als Oxydul enthalten ist, das durch Ammoniak nicht gefällt wird, es muss in Oxyd verwandelt werden. Um Zink oder Mangan nachzuweisen, fällt man vorerst aus der angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Kupfer und aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium die genannten Metalle. Bei Gegenwart von Zink erhält man einen weissen, bei Anwesenheit von Mangan einen fleischrothen Niederschlag. Eine Lösung von reinem Kupfervitriol soll, wenn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Kupfer ausgefällt wurde, ohne Rückstand zu lassen, verdampfen. Das Kupfer ist eines der giftigeren Metalle. An den Pharmaceuten wird häufig die Anforderung gestellt, dasselbe in Substanzen, namentlich in Nahrungsmitteln, nachzuweisen. Es verräth sich in allen seinen Verbindungen in der Regel durch seine lebhaft blaue oder grüne Färbung, die auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak in tief lasurblau übergeht. Die kleinsten Spuren von Kupfer lassen sich in Lösungen aufs Unzweideutigste durch einen blanken Eisenstab nachweisen, den man 24 Stunden lang in die schwach angesäuerte Lösung stellt, er beschlägt sich mit den charakteristischen Kupferflecken. Stark saure Flüssigkeiten müssten vorher nahezu neutralisirt werden. Selbst feste oder breiartige organische Substanzen, z. B. mit Essig eingemachte Früchte u. dgl., Mageninhalt u. dgl., gestatten noch die Anwendung dieses Reagens, nur thut man gut, feste Substanzen zuvor mit salzsäurehältigem Wasser auszukochen und die Flüssigkeit mit der Substanz in Berührung zu lassen. So z. B. ist der Kupfergehalt von Kappern am bequemsten dadurch nachzuweisen, dass man denselben, mit etwas Wasser vermischt, einige Tropfen Essigsäure zufügt und dann einen blanken Eisenstab 24—48 Stunden lang einlegt. Kommt man auf diesem Wege nicht zum Ziele, so muss die organische Substanz verbrannt, die Asche mit salzsäurehältigem Wasser ausgelaugt und die erhaltene Flüssigkeit auf gleiche Weise geprüft werden.

Prüfung auf einen Eisengehalt,

auf Zink und Mangan.

Reagentien auf Kupfer.

Antidota. Bei Kupfervergiftungen fehlt es eigentlich an zuverlässigen und unschädlichen Gegenmitteln; die Schwefelleber wirkt zu nachtheilig auf den Organismus, als dass sie in grösserer Menge gereicht werden dürfte, am besten eignet sich auf nassem Wege bereitetes und überschüssiges Eisen enthaltendes Schwefeleisen, welches die Kupferverbindung zerlegt und sie theils in metallisches Kupfer, theils in Schwefelkupfer, somit in eine Form überführt, die in den Darmsäften weniger löslich und indifferent ist.

---

† 191. Cuprum sulfuricum ammoniatum.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Cuprum ammoniacale. Sulfas Cupri ammoniacalis.

℞

Gepulvertes schwefelsaures Kupferoxyd . . *zwei Unzen.*

Löse es in

Ammoniakflüssigkeit . . . . . *sechs Unzen.*

Filtrire in eine Flasche, welche

höchst rectificirten Weingeist . . . . . *ein Pfund*

enthält.

Die Mischung schüttle in der verschlossenen Flasche gut durch einander, bis sich ein krystallinisches Pulver bildet, welches auf einem Filter zu sammeln, zwischen Fliesspapier gewickelt, schnell, ohne Anwendung von Wärme, zu trocknen und in einem verschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte aufzubewahren ist.

Es sei tief azurblau, von ekelhaft metallisch herbem ammoniakalischen Geschmacke, leicht in Wasser löslich, schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwitternd.

Ein durch den Luftzutritt zum Theile schon zersetztes Präparat ist verwerflich.

Erläuterungen In den Apotheken braucht man das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak nicht in Form schöner Krystalle, sondern im gepulverten Zustande; man kann daher von der üblichen Verfahrungsweise, die ammoniakalische Kupferlösung vorsichtig mit einer Schichte starkem

Weingeistes zu bedecken und dann an einem kalten Orte tage-, wochenlang der Krystallisation zu überlassen, völlig Umgang nehmen, und, wie die Pharmacopöe angibt, eine rasche krystallinische Ausscheidung dadurch bewirken, dass man die ammoniakalische Flüssigkeit heftig mit Weingeist schüttelt. Das Krystallpulver wird auf einem wohl bedeckten Filter gesammelt, mit Weingeist etwas abgewaschen und dann sogleich zwischen mehrfachen Lagen von weissem Filtrirpapier durch sanftes Drücken von der noch anhängenden Flüssigkeit befreit; man wechselt das Filtrirpapier so oft, bis es nicht mehr feucht wird, lässt hierauf zum völligen Abtrocknen das Pulver mit Papier überdeckt an der Luft einige Zeit liegen und bringt es, sobald es ausgetrocknet ist, ungesäumt in Verwahrung.

Zur Auflösung des Kupfervitriols benöthiget man kein Wasser, es genügt das im Aetzammoniak enthaltene, man erspart dabei an Weingeist, der übrigens durch Rectification wieder gewonnen werden kann. An Ausbeute erhält man nahezu eine dem angewandten Kupfervitriol gleiche Gewichtsmenge.

Bestandtheile.

Diese Verbindung enthält 2 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. Kupferoxyd, 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasser; erhitzt man dieselbe vorsichtig bis 150°, so entweicht 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser, und es bleibt ein apfelgrünes Pulver zurück, das man als schwefelsaures Ammoniumoxyd ansehen kann, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Kupfer vertreten ist (schwefels. Cuprammoniumoxyd). Bei einer 260° erreichenden Hitze entweicht alles Ammoniak und neutrales schwefels. Kupferoxyd bleibt zurück. An der Luft verliert das Präparat gleichfalls Ammoniak, wird hellblau, endlich grün. In Wasser ist diese Verbindung sehr leicht löslich, viel Wasser zersetzt sie unter Ausscheidung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd.

Verunreinigungen.

Verunreinigungen kommen in diesem Präparate nicht leicht vor. An der Luft zersetztes löst sich weniger leicht in Wasser und hat keine tief azurblaue Farbe. Einem Präparate, das durch Zusammenreiben von Kupfervitriol mit kohlensaurem Ammoniak bereitet ist, fehlt die krystallinische Beschaffenheit und es braust mit Säuren auf.

† 192. Decoctum Pollini.

Pollin'sches Decoct.

Decoctum Nucum Juglandum compositum.

℞

Sarsaparillawurzel
Orientalische Chinawurzel } *von jeder eine halbe Unze.*

Wallnussschalen . . . . *zwei und eine halbe Unze.*

In ein Leinwandsäckchen gebundenen

Bimsstein
Schwarzes rohes Schwefelantimon } *von jedem zwei Drachmen.*

Koche mit . . . . . *drei Pfund*

gemeinem Wasser

bis zur Colatur von . . . . . *einem Pfunde.*

Eine Magistralformel, über die der Pharmaceut den Kopf schütteln und die Verantwortlichkeit dafür ihrem Urheber überlassen mag. Die Nussschalen werden wenig, der Bimsstein und das Schwefelantimon wahrscheinlich gar nichts an das Decoct abgeben, als was sich im Zustande feinster Vertheilung in der Flüssigkeit suspendirt erhalten kann.

---

† 193. Decoctum Zittmanni fortius.

Das stärkere Zittmann'sche Decoct.

Decoctum Sarsaparillae compositum fortius.

℞

Zerschnittene Sarsaparillawurzel . . . . . *zwölf Unzen.*

Infundire sie mit

Brunnenwasser . . . . . *zwei und siebenzig Pfund*

und lasse sie durch 24 Stunden erweichen. Hierauf füge in ein Säckchen eingebunden hinzu

gepulverten weissen Zucker
„ „ Alaun } *von jedem sechs Drachmen.*

Gepulvertes Calomel . . . . . *eine halbe Unze.*

Gepulverten Zinnober . . . . . *eine Drachme*

und koche so lange, bis 24 Pfund Flüssigkeit übrig geblieben sind.

Gegen Ende des Kochens setze zu

zerstossenen gemeinen Anissaamen
Fenchelsaamen } *von jedem eine halbe Unze.*

Sennes-Blätter . . . . . *drei Unzen.*

Süssholzwurzel . . . . . *ein und eine halbe Unze.*

Presse aus und seihe es durch.

---

† 194. Decoctum Zittmanni mitius.

Milderes Zittmann'sches Decoct.

Decoctum Sarsaparillae compositum tenue.

℞

Zerschnittene Sarsaparillawurzel . . . . . *sechs Unzen.*

Koche sie nach Beimischung der vom stärkeren Decocte rückständigen Species mit

Brunnenwasser . . . . . *zwei und siebenzig Pfund*

auf die Colatur von . . . . . *vier und zwanzig Pfund*

ein. Gegen das Ende des Kochens setze hinzu

Zerschnittene und zerstossene Citronenschalen
„ „ „ **kleine Cardamomen**
„ „ „ **Zimmtcassienrinde**
„ „ „ **Süssholzwurzel** } *von jedem drei Drachm.*

Seihe die abgepresste Flüssigkeit durch ein Tuch ab.

Bemerkungen über den Quecksilbergehalt der Decocte.

Bei dem von der Pharmacopöe angeordneten Verfahren wird die Frage, ob diese Decocte Quecksilber enthalten, eine müssige. Dass in Folge des langen Kochens das feinste Pulver aus dem Säckchen zum Theile in die Flüssigkeit gelangen müsse, ist klar; da diese nicht filtrirt, sondern nur durchgeseiht wird, so kann es nicht fehlen, dass auch durch das Seihtuch die feineren Theile passiren, während die gröberen beim Auspressen wieder in die Flüssigkeit gelangen. Dass übrigens etwas Quecksilber auch in dem klaren filtrirten Decocte enthalten ist, ist durch Catel, Simon, Wiggers, Winkler, Herberger, Riegel nachgewiesen worden. Unsere Vorschrift gibt keine Weisung, dass die Decocte klar abgegeben werden sollen; es sollte daher auch von Seite der Pharmaceuten diese eigenmächtige Verschönerung des Arzeneimittels unterlassen werden.

195. Elaeosaccharum Anisi.

Aniszucker.

℞

Gepulverten weissen Zucker . . . . . *eine Drachme.*
Mische ihn durch Verreibung mit
ätherischem Anisöl . . . . . *drei Tropfen.*

Nach dieser Art werden noch nachfolgende bereitet:
Zimmtölzucker,
Fenchelölzucker,
Pfeffermünzölzucker,
Valerianaölzucker.

Im Allgemeinen sollen zu den Oelzuckern, welche am zweckmässigsten zur Zeit des Bedarfes bereitet werden, nur ätherische Oele von vorzüglicher Güte und keineswegs durchs Alter verdorbene benützt werden.

---

196. Elaeosaccharum aurantiorum.

Pomeranzenölzucker.

℞

Eine ganze Orange
und reibe darauf ein Stück
weissen Zucker
ab, bis dessen Oberfläche sich mit ätherischem Oele angesaugt hat, kratze diese mit einem Messer ab und wenn sie an der Luft trocken geworden ist, so verwandle sie im Mörser zu einem gleichmässigen Pulver.

---

197. Elaeosaccharum Citri.

Citronenölzucker.

Wird mit der ganzen Citronenfrucht wie der Pomeranzenölzucker bereitet.

Man behauptet — aber nicht ohne Widerspruch zu erfahren — dass der so bereitete Oelzucker angenehmer schmecke, als der mit Oel dargestellte, natürlich weil die Güte des Oels auf den Geschmack des erzeugten Zuckers Einfluss nimmt.

---

189. Elaeosaccharum Macis.

Muscatblüthenölzucker.

℞

Muscatblüthe . . . . . *einen Scrupel.*
Weissen Zucker . . . . . *eine Unze.*

Mische sie durch Zerreiben im steinernen Mörser und bewahre sie in gut verschlossenem Gefässe.

---

199. Elaeosaccharum Vanillae.

Vaniglienölzucker.

℞

Zerschnittene Vaniglie . . . . . *eine halbe Drachme.*
Weissen Zucker . . . . . *eine Unze.*

Verreibe sie im Steinmörser zu einem gleichförmigen sehr feinen Pulver.

---

200. Electuarium aromaticum seu stomachicum.

Gewürz- oder Magenlatwerge.

℞

Das Pulver vom Wermuthkraut	
„ „ „ **Gartensaturei**	*von jedem eine Unze.*
„ „ „ **Quendelkraut**	
„ „ „ **Pfeffermünzblättern**	
„ „ „ **Salbeiblättern**	
„ „ „ **der Engelwurzel**	*von jedem eine halbe Unze.*
„ „ „ „ **Schlangenwurzel**	
„ „ „ **Ingwer**	

Das Pulver von der Zimmtcassierinde
„ „ „ den Gewürznelken
„ „ „ der Muskatnuss
} *von jedem zwei Drachmen.*

Gereinigten Honig . . . . . *so viel nöthig ist*

zur Bildung einer Latwerge.

Allgemeine Bemerkungen.

Unverdorbene Latwergen müssen den frischen, reinen Geruch und Geschmack ihrer Bestandtheile haben und an kühlen Orten in steinzeugenen Gefässen aufbewahrt werden. Ihrer leichteren Verderbniss wegen sollen sie in nicht zu grosser Menge bereitet werden. Bei langer Aufbewahrung trocknen sie ein und verlieren ihre flüchtigeren aromatischen Bestandtheile; bei schlechter Aufbewahrung fangen sie an zu schimmeln und erlangen dadurch einen dumpfigen, mulstrigen Geruch. Lässt man sie an warmen Orten stehen, so werden sie leicht sauer, besonders wenn sie zu dünne bereitet sind, und erlangen den Geruch und Geschmack nach Essigsäure.

---

20 1. Electuarium aromaticum cum Opio.

Opiumhältige Gewürzlatwerge.

Electuarium anodynum Theriaca.

℞

Gewürzlatwerge . . . . . *eine Unze.*

Reines Opium . . . . . *vier Gran.*

Mische es.

Präparate nach den Landespharmacopöen.

Diese Latwerge wird nach den Vorschriften der dänischen, schleswig-holsteinischen, hamburgischen, sächsischen, hannoveranischen und hessischen Pharmacopöe aus 6 Pfund abgeschäumtem Honig, 1 Unze in Malaga Wein aufgelöstem Opium, 6 Unzen Angelicawurzel, 4 Unzen Serpentaria je zwei Unzen Valeriana- und Zedoariawurzel, Scilla und Zimmtcassie, endlich aus je 1 Unze kleiner Cardamomen, Myrrhe, Gewürznelken und Eisenvitriol bereitet. Eine Unze dieser Latwerge enthält 5 Gran Opium. Die bairische Pharmacopöe macerirt 1 Theil Opium in 4 Theilen Weingeist und mischt die Tinctur mit 72 Theilen Honig, setzt unter Umrühren ein Gemisch aus je 1 Theil Myrrhe, Safran und Eisenvitriol je 2 Theilen Gewürznelken, kleinen Cardomomen, Valerianawurzel und Ingwer, 6 Theilen Angelica und Enzian zu; 100 Theile enthalten 1 Theil Opium. Aehnlich verfährt die griechische Pharmacopöe, nur nimmt sie

schwarzen Pfeffer und Kümmelsaamen. Die schwedische Pharmacopöe nimmt Opium, Myrrhe, Lakritzensaft, Safran, je 1 Drachme Cardamomum, 2 Drachmen Baldrianwurzel, 3 Drachmen Enzian, 6 Drachmen Angelica, 1 Unze Honig 9 Unzen 3 Drachmen, 5 Scrupel enthalten 1 Gran Opium (100 : 1). Der französische Theriak enthält nicht weniger als 71 Ingredienzen, unter welchen Siegelerde, Asphalt, Castoreum, eingetrocknete Vipern, mehrere Harze, Brodkrumen, Terpentin, Meccabalsam u. dgl. sich finden, eine Drachme desselben enthält 1 Gran Opium. Die Russen haben ein Electuarium Catechu Opiatum aus 1 Unze Extr. Catechu, 6 Drachmen Kino je 2 Drachmen Zimmtcassie und Muscatnuss, 1 Scrupel Opium und 6 Unzen Ingwersyrup.

202. Electuarium lenitivum.

Abführende Latwerge.

Electuarium aperiens.

℞

Pflaumenmuss . . . . . *drei Pfund.*
Fliedersaft . . . . . *drei Pfund.*
Gepulverte Sennesblätter
Weinsteinpulver . . . . *von jedem ein halbes Pfund.*
Abgeschäumten Honig . . . . . *so viel nöthig ist*

zur Bildung einer Latwerge.

Bewahre sie an einem kühlen trockenen Orte auf.

Präparate nach den verschiedenen Pharmacopöen.

In den verschiedenen officinellen Vorschriften zur Bereitung dieser Latwerge finden sonderbarer Weise solche Abweichungen statt, dass kein Recept mit dem andern, bezüglich der Menge und Art der einzelnen Ingredienzen übereinstimmt, demungeachtet finden sich in dem Verhältnisse von der Senna zu den übrigen Bestandtheilen annähernde Bestimmungen; so beträgt in der russischen, preussischen und schleswig-holsteinischen Latwerge die Menge der Sennesblätter $\frac{1}{8}$, in der schwedischen $\frac{1}{6}$, in der badischen und hessischen $\frac{1}{9}$, in der hamburgischen $\frac{1}{10}$ in der bairischen und griechischen, ferner in der nordamerikanischen, edinburgischen, dänischen und hannoverischen $\frac{1}{12}$ vom Gesammtgewichte der Latwerge. Sachsen bereitet zwei Latwergen, in der einfachern beträgt die Senna $\frac{1}{16}$, in der zusammengesetzten, sogenannten Londoner Sennalatwerge $\frac{1}{12}$ vom Gesammtgewichte. Baiern, Sachsen und Griechenland bereiten das Präparat aus 1 Theile Sennesblätter und Weingeist, 8 Theilen Tamarindenmuss und 4 (Sachsen 6) Theilen Zuckersyrup. Russland nimmt $1\frac{1}{2}$ Senna, $\frac{1}{2}$ Weinstein, 6 Honig und 4 Pflaumenmuss. Baden nimmt 9 Senna, 10 Tamarinden, ebensoviel Pflaumenmuss, 56 Zuckersyrup, 1 Anies

Hessen mischt 1 Senna, 2 Tamarinden, 6 Althäasyrup und $^1/_{10}$ Anis zusammen. Preussen kocht $4^1/_2$ Sennes, $^1/_2$ Coriander, 8 Tamarinden und 24 Zuckersyrup zur Latwerge. Zusammengesetzter sind die Latwergen nach der sächsischen, hannoverischen, dänischen, edinburgischen und nordamerikanischen Vorschrift bereitet, es werden 6 Theile Feigen und 2 Theile Süssholz mit 36 Theilen Wasser auf 16 Theile Colatur gekocht, 16 Theile Zucker, 5 Theile Tamarinden, Pflaumen (und Cassia-) muss, endlich 4 Theile Sennapulver und 2 Theile Coriandersaamen zugefügt. Das französische Electuarium wird mit 17 Ingredienzen bereitet, es enthält die geringste Menge Sennesblätter.

203. Elemi.

Elemiharz.

Das feste, im Innern weichere und zähe Harz eines noch nicht näher bestimmten, in Brasilien einheimischen Baumes Icica Icicariba DC. aus der Familie der Burseraceen (??), erweicht beim Kneten, ist halbdurchsichtig, blasscitrongelb, gepulvert fast weiss, von fenchelartigem Geruch, balsamischem, etwas bitterem Geschmack, schmilzt in gelinder Wärme, sehr leicht entzündbar, in kaltem Weingeist zum Theile, in der Wärme aber vollständig löslich.

Die häufig beigemischten Theilchen des Fichtenharzes lassen sich leicht durch ihren terpentinartigen Geruch, die mehr gelbliche Farbe und die vollständige Löslichkeit in kaltem Weingeist unterscheiden.

Sorten. Vom Elemiharze unterscheidet man zwei Sorten: das gemeine oder westindische und das ostindische oder orientalische. Dieses ist das vorzüglichere, kommt aber nur selten mehr in den Handel; es ist weissgelb, etwas grünlich, aussen hart, innen weich, zähe, halbdurchsichtig, riecht nach Fenchel und hat einen balsamisch gewürzhaften Geschmack, auf dem Bruche ist es uneben, matt glänzend. Das gegenwärtig unter diesem Namen vorkommende Harz stammt aus Brasilien, angeblich von Icica Icicariba, und wird auch Icicaharz genannt. Das westindische Elemi bildet kleine zusammenklebende, fettglänzende, ziemlich durchscheinende, gelbe und weisse, mitunter durchlöcherte Stücke, die mit Pflanzentheilen, Rinden etc. vermischt sind; es klebt beim Kauen zwischen den Zähnen, schmeckt und riecht wie die erste Sorte, nur weniger fein, enthält 60 Theile in kaltem Weingeist lösliches, amorphes Harz, 24 Theile

Chemische Bestandtheile.

Amyrin (Elemin von Baup?), das in kochendem Weingeist sich auflöst und aus demselben beim Erkalten krystallisirt, 12·5 ätherisches Oel und 2 bitteres Extract (Banastre). Ausserdem scheint dieses Harz noch eine flüchtige organische Säure zu enthalten. Die Menge des ätherischen Oeles schwankt bedeutend. Stenhouse erhielt aus einem Elemi nur $3\frac{1}{2}$ %, Deville erhielt über 13 %; es enthält Wasserstoff und Kohlenstoff in demselben Verhältniss wie das Terpentinöl.

Merkmale der Güte.

Die Güte des Elemiharzes ergibt sich aus seinen Eigenschaften; mässig weiches, ziemlich durchscheinendes blassgelbes, stark und angenehm riechendes, von Unreinigkeiten freies ist das beste. Fichtenharz ist mehr gelblich gefärbt, entwickelt beim Erwärmen Terpentingeruch und gibt mit Natron eine weiche Seife, Elemi dagegen eine harte.

---

204. Emplastrum anglicanum.

Englisches Pflaster.

Emplastrum glutinosum. (Emplastrum adhaesivum Woodstockii.)

℞

Klein geschnittene Hausenblase . . . . . *zwei Unzen.*

Löse sie in

Warmem destillirten Wasser . . . . . *drei Pfund.*

Füge hinzu

Rectificirten Weingeist . . . . . *zwei Unzen.*

Abgeschäumten Honig . . . . . *eine Drachme.*

und seihe durch Leinen.

Die bei gelinder Wärme verflüssigte Lösung werde mittelst eines Pinsels auf eine Elle gut ausgespannten, glatten Taffet nach und nach und gleichmässig aufgestrichen; nach jedem Anstrich wartet man ab, bis der Taffet vollkommen trocken geworden ist. Die rückwärtige Seite des Taffets werde mit einer Mischung aus

Benzoetinctur . . . . . *vier Theilen.*

und

Peruvianischem Balsam . . . . . *einem Theile*

bestrichen; nach dem Trocknen zerschneide man den Taffet in Stücke.

Es soll steif sein und befeuchtet der Haut fest ankleben.

Erläuterungen. Der Fischleim muss längere Zeit mit Wasser macerirt werden, bis er die Fähigkeit erlangt, vollständig zur gallertartigen Masse anzuquellen, durchs Kochen fördert man dessen Zergehen nicht, wohl aber beeinträchtigt man dadurch seine Klebfähigkeit, gelinde Wärme unterstützt die Gallertbildung. Der Zusatz von Honig soll dem Präparate eine gewisse Geschmeidigkeit geben, wesentlich ist er nicht, man erhält mit blosser Hausenblasenlösung gleichfalls ein brauchbares Pflaster. Die Benzoetinctur und der Perubalsam dienen als Verschönerungsmittel. Welche Function die zwei Unzen Weingeist unter den 30 Unzen Wasser zu leisten haben, vermag ich nicht anzugeben.

Präparate der anderen Pharmacopöen. Nach den Vorschriften der bairischen, griechischen und badischen Pharmacopöe wird die Hausenblase geradezu nur in verdünntem Weingeist gelöst, andere Pharmacopöen, so die preussische und dänische, vermischen einen Theil der wässerigen Lösung mit Weingeist und tragen diesen zuletzt auf den Seidenstoff auf, die französische Pharmacopöe verdünnt die wässerige Lösung mit dem gleichen Gewichte Weingeist; offenbar geschehen diese Zusätze zur Förderung des Trocknens der aufgestrichenen Masse. Sehr zweckmässig ist es, dünnen Taffet anzuwenden, aber zur ersten Ueberstreichung eine concentrirte Lösung zu benützen, damit diese nicht durchschlage und beide Seiten des Taffets klebend mache. — Die russische Pharmacopöe lässt Leinwand mit einer syrupdicken Hausenblasenlösung bestreichen, und in den Hospitälern in Algier benützt man eine percaline adhaesive, die erhalten wird, indem man auf weissen oder schwarzen Percail eine im Wasserbade erwärmte Mischung aus 30 Theilen Hausenblase in 250 Theilen Wasser, 250 Theilen Weingeist und 60 Theilen Benzoetinctur 4—5 mal auf Percailstreifen aufträgt, diese mit einer Mischung aus 30 Theilen Benzoetinctur und 125 Theilen venetianischem Terpentin zweimal überdeckt und zuletzt nochmals mit der ursprünglichen Gallertlösung übertüncht.

---

† 205. Emplastrum Cantharidum.

Cantharidenpflaster.

Emplastrum vesicatorium ordinarium.

℞

Gelbes Wachs . . . . . *acht Unzen.*

Olivenöl
Gemeinen Terpentin } . . . . *von jedem zwei Unzen.*

Zur geschmolzenen und durchgeseihten Masse füge hinzu

gepulverte Canthariden . . . . . *sechs Unzen.*

erwärme sie 1 Stunde lang unter fleissigem Umrühren im Wasserbade.

Aus der erkalteten Masse forme das Pflaster.

Das einstündige Erwärmen der Pflastermasse in der Hitze des Wasserbades hat den Zweck, einerseits alle wässerige Feuchtigkeit zu entfernen, wodurch die Pflastermasse um Vieles haltbarer wird, andererseits aber eine Auflösung des wirksamen Bestandtheils der Canthariden in der Pflastermasse selbst zu bewirken, und solcher Art ein wirksameres Pflaster zu erhalten. Es ist diese Operation gewissermassen der Aufschliessung von Silicaten vergleichbar, so wie man diese mit Aetz- oder kohlensauren Alkalien zusammenschmilzt, um ihre Bestandtheile in eine den Lösungsmitteln zugängliche Form überzuführen, so wird auch hier durch das anhaltende Erhitzen des Cantharidenpulvers mit der fettigen Harzmasse von dieser alles Wirksame aus dem Cantharidenpulver aufgenommen und in eine Form übergeführt, in welcher eine Resorption an der applicirten Hautstelle Platz greifen kann. Die Fette sind es insbesondere, welche den wirksamen Bestandtheil aus den Canthariden aufnehmen (vergl. Cantharides pag. 465), man würde daher auch das von der Pharmacopöe empfohlene Verfahren in der Weise abändern können, dass man zunächst das Cantharidenpulver mit dem Olivenöl einige Tage digerirt, dann erwärmt dem zusammengeschmolzenen Wachs und Terpentin zumischt und dann noch einige Zeit unter fleissigem Umrühren im Flusse erhält. Eine Verflüchtigung des Cantharidins hat man unter diesen Umständen nicht zu besorgen, es hat ja Donavan aus einer Mischung, bei welcher die fetten Stoffe mit dem Cantharidenpulver einer Temperatur von 250° eine halbe Stunde lang ausgesetzt waren, und aus welcher die Canthariden dann durch Auspressen entfernt wurden, ein Pflaster dargestellt, das sich wirksamer als das nach gewöhnlicher Art bereitete, zeigte. Die Darstellung des Cantharidenpulvers wird in allen Pharmacopöen ziemlich in gleicher Weise vorgeschrieben, meist sind die Bestandtheile Wachs, Terpentin und Olivenöl oder statt des letztern Schweinfett oder Rindertalg; das Terpentin wird in manchen Vorschriften, so in der nordamerikanischen, in der dubliner, londoner, edinburger, in der schwedischen, russischen und französischen Pharmacopöe durch Harz ersetzt, wodurch allerdings das Pflaster an klebender Kraft verliert, die von einem guten Cantharidenpflaster nicht verlangt wird, weil beim Wegnehmen von der Applicationsstelle nur unnöthiger Schmerz erregt wird. Das gewöhnlichste Mengenverhältniss der Canthariden zur übrigen Pflastermasse ist 1:4, die russische Pharmacopöe hat das Verhältniss 1:5, die sächsische, nordamerikanische, die englische und die schwedische Pharmacopöe das Verhältniss 1:3 festgestellt. (Weiteres bei Taffetas vesicans.) In Italien und im mittägigen Frankreich ist unter dem Namen Mouches de Milan eine Pflastermasse sehr gebräuchlich, die aus je 5 Theilen Elemi und Styrax, aus 6 Theilen gelbem

Erläuterungen.

Abweichende Bestimmungen d. anderen Pharmacopöen.

Wachs, 1 Theil Campher und 10 Theilen Canthariden pulver bereitet und auf Taffet aufgestrichen wird, Abweichungen von diesem Recepte erstrecken sich auf die feineren Harze, denen gewöhnliches substituirt wird, auf einen Zusatz von Fett und ätherischem Oele.

Ein gutes Cantharidenpflaster muss noch den Geruch der Canthariden besitzen, darf nicht zu trocken und bröcklich sein und sich gut streichen lassen.

---

206. Emplastrum Cerussae.

Bleiweisspflaster.

Emplastrum album.

℞

Feinst gepulverte Bleiglätte . . . . . *ein Pfund.*

Olivenöl . . . . . *vier und ein halbes Pfund.*

Koche unter beständigem Umrühren und zeitweisem Bespritzen mit Wasser bis alle Bleiglätte aufgelöst ist, dann füge hinzu

Gepulvertes Bleiweiss . . . . . *sieben Pfund*

und koche unter Zusatz von warmem Wasser bis zur vollendeten Pflasterbildung.

Es sei weiss, wird aber bald gelblich, in mässiger Wärme zähe.

Erläuterungen. Bei Bereitung dieses Pflasters ist vor allem für reines Bleiweiss zu sorgen, enthält dieses Schwerspath, Gyps, Kreide, schwefelsaures Bleioxyd u. dgl. beigemengt, so erhält man ein schlechtes Präparat. Dagegen kann nach Pfaff's Behauptung, das etwa als Nebenproduct erhaltene neutrale kohlensaure Bleioxyd zum Bleiweisspflaster nicht verwendet werden. Hält man sich an die empirischen älteren Vorschriften, nach welchen auf 9 Theile Olivenöl 16 Theile Bleiweiss zu verwenden waren, so findet Pfaff's Angabe darin eine Stütze, dass in dieser Menge Bleiweiss nahe so viel Bleioxydhydrat enthalten ist, als nach den practischen Erfahrungen zur Pflasterbildung auf 9 Pfund Olivenöl erfordert wird; es ergäbe sich hieraus, dass nur das Bleioxydhydrat, nicht das kohlensaure Bleioxyd die Fähigkeit habe, aus den Fetten die Säure aufzunehmen und Pflaster zu bilden. Hiermit im Widerspruche steht Wiggers, der angibt, dass das kohlensaure Bleioxyd, welches bei der Bereitung des essigsauren Kali durch Zersetzung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Kali erhalten wird, sich sehr gut dafür eigne, vorausgesetzt, dass man

es durch Waschen mit Wasser vollständig von dem dabei entstandenen essigsauren Kali befreit hat. Gewiss ist, dass das Bleiweisspflaster noch ansehnliche Mengen kohlensaures Bleioxyd enthält, denn es entwickelt beim Befeuchten mit Salpetersäure augenblicklich Gasblasen, und dass zur Bildung des Bleiweisspflasters ein Wärmegrad ausreicht, bei dem das Bleiweiss die Kohlensäure noch nicht entlässt. Man kann das Bleiweisspflaster im Dampfbade gar kochen, denn eine Temperatur von 110° reicht vollkommen aus, ja man muss sich hüten, die Temperatur zu hoch zu steigern, da hierdurch das Pflaster eine dunklere Färbung erhielte. Die Operation selbst beginnt in der Weise, wie bei Bereitung des einfachen Diachylonpflasters angegeben werden wird, man sorge dafür, dass während des Kochens der Masse es an Wasser nie fehle, wodurch die Pflasterbildung befördert und einer zu starken Erhitzung der Masse am zuverlässigsten vorgebeugt wird. Gegen Ende der Operation darf das Wasser nicht gänzlich, sondern nur so weit weggedunstet werden, dass man die Masse zu runden Stangen ausrollen kann. Die richtige Consistenz des gargekochten Pflasters erkennt man daran, dass das heisse Pflaster nicht in zertheilten Tropfen, sondern zähe vom Spatel fliesst, und eine Probe in Wasser getröpfelt, sich nicht darauf ausbreitet, und erkaltet zwischen den Fingern geknetet an diesen nicht kleben bleibt. Die grössere Härte und Brüchigkeit dieses Pflasters deuten darauf, dass es nicht wie das gewöhnliche Bleipflaster unverändert gebliebenes Elain enthält.

Abweichende Bestimmungen d. anderen Pharmacopöen.

Die vorstehende Vorschrift ist die von Buchholz empfohlene, welche bereits in mehreren Pharmacopöen Aufnahme gefunden hat und von den älteren Methoden darin abweicht, dass eine zur völligen Pflasterbildung ungenügende Menge Bleiglätte zuerst mit dem Olivenöl verseift wird, wodurch man die Operation abkürzt, da die Bleiglätte leichter als das kohlensaure Bleioxyd die Zerlegung des Fettes bewirkt. Die Vorschriften der verschiedenen Pharmacopöen weichen von einander darin ab, dass sie theils ein anderes Verhältniss der Ingredienzen (so die hannoveranische 4 : 13 : 12, die badische 4 : 18 : 27, die sächsische 8 : 25 : 18) verlangen, theils das ursprüngliche Verfahren beibehalten und entweder ohne weiteren Zusatz von Wachs auf 2 Theile Bleiweiss 1 Theil Olivenöl (bairische, kurhessische) oder 1 Theil Schweineschmalz (russische) fordern, oder bei demselben Verhältniss von Fett und Bleiweiss ½ Theil Wachs zusetzen (schleswigsche, dänische) oder endlich 20 Theile Bleiweiss und 40 Theile Olivenöl mit 9 Theilen Wachs zusammenschmelzen (französische Pharmacopöe).

Merkmale der Güte.

Ein gutes Bleiweisspflaster muss innen und aussen ganz gleichförmig rein weiss, in der Kälte spröde sein, in der Wärme

zu einer undurchsichtigen weichen, zähflüssigen Masse schmelzen. Die mit Salpetersäure völlig ausgezogene Masse soll keinen feuerfesten Rückstand lassen, und die mit Ammoniak fast neutralisirte saure Lösung nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff mit kleesaurem Ammoniak keinen krystallinischen Niederschlag (kleesaurer Kalk) erzeugen.

---

207. Emplastrum Conii maculati.

Schierlingspflaster.

Emplastrum Cicutae.

℞

Schweinfett . . . . . *ein Pfund.*

Gelbes Wachs . . . . . *zwei Pfund.*

Gemeinen Terpentin . . . . . *drei Unzen.*

Zur geschmolzenen und durchgeseihten Mischung füge unter Umrühren hinzu

Gepulvertes Schierlingextract . . . . . *drei Unzen.*

Gepulvertes Schierlingkraut . . . . *ein halbes Pfund.*

Bilde ein Pflaster.

Erläuterungen. Dieses Pflaster wird leicht schimmlicht, es soll gleichförmig gemischt, grün oder doch graugrün sein und einen betäubenden Schierlingsgeruch haben. Der Gehalt dieses Pflasters an Coniin hängt von der Güte des angewandten Schierlingsextractes und Krautes ab; die Hitze, bei welcher die Pflastermasse schmilzt, liegt noch weit unter dem Siedepuukt des Coniins, dieses selbst löst sich in dem Fette des Pflasters auf. Vuaflard empfiehlt zur Darstellung eines sehr schöngrünen Cicutapflasters folgende Modification des vom französischen Codex vorgeschriebenen Verfahrens. Hat man die Harze und das Wachs mit dem Schierlingskraute zusammengeschmolzen und so lange erwärmt, bis alle Feuchtigkeit des Krautes verdampft ist, so fügt man der Masse beinahe ihr gleiches Gewicht Wasser zu, bringt es zum Kochen und presst schnell zwischen erwärmten Platten aus; man fördert dadurch die Trennung des seiner wirksamen Bestandtheile beraubten Krautes von der Pflastermasse; ist diese halb erkaltet, so wird sie zur Entfernung des Wassers malaxirt, zuletzt nochmal bei

gelinder Wärme geschmolzen und zum sehr langsamen Abkühlen hergestellt, damit die Unreinigkeiten sich am Boden setzen können. Soubeiran erhielt nach diesem Verfahren ein sehr schönes Pflaster, er regt aber den Zweifel an, ob nicht das Wasser die wirksamen Bestandtheile ausziehe oder ob überhaupt die wirksamen Theile im Pflaster enthalten sind. Im Hinblick auf die Eigenschaften des Coniin erscheint Vu'aflards Verfahren gerechtfertigt.

Die meisten Pharmacopöen (die badische, hannoveranische, hamburgische, griechische, bairische, schleswigsche, dänische) lassen 2 Theile Wachs mit 1 Theil Colophonium und ebensoviel Olivenöl zusammenschmelzen und der halb erkalteten Masse 2 Theile gepulvertes Schierlingskraut zufügen. Die kurhessische Pharmacopöe schmilzt 3 Theile Olivenöl, 2 Theile Terpentin und 5 Theile Wachs zusammen und mischt 3 Theile Schierlingskraut und 0·75 Theile Schierlingsextract hinzu, die sächsische Pharmacopöe mischt ein Pfund Wachs mit 1 Pfund Terpentin und 9 Unzen Schierlingskraut, die russische schmilzt 2 Pfund Wachs mit 1 Pfund Olivenöl, 2 Unzen Ammoniakgummi, colirt und setzt 2 Pfund Schierlingskraut zu, die schwedische mischt 3 Unzen gelbes Wachs mit 1 Pfund Bleipflaster und 2 Unzen geistigen Schierlingsextract. Die französische Pharmacopöe schmilzt 45 Fichtenharz, 22 weisses Pech, 30 Wachs, 6 gekochtes Schierlingsöl, 100 frisches Schierlingskraut und 25 Ammoniakgummi zusammen. Einige Pharmacopöen führen auch noch ein Empl. cicutae cum Ammoniaco auf.

---

208. Emplastrum diachylon compositum.

Zusammengesetztes Diachylonpflaster.

***(Emplastrum Plumbi compositum. Emplastrum Lithargyri compositum.* Zusammengesetztes Silberglättepflaster.)**

℞

Einfaches Diachylonpflaster . . . . . *zwei Pfund.*

Schmelze es und füge hinzu

gepulvertes Ammoniakgummi . . . . . *drei Unzen,*

das gelöst ist in

gemeinem Terpentin . . . . . *einer Unze.*

Setze hinzu

gelbes Wachs . . . . . *vier Unzen.*

Fichtenharz . . . . . *zwei Unzen.*

Aus der geschmolzenen und durchgeseihten Masse forme ein Pflaster.

Erläuterungen. Gewöhnlich verfährt man bei der Darstellung dieses Pflasters in der Art, dass man das einfache Diachylonpflaster mit dem Wachs zusammenschmilzt und dann die mit Terpentin aufs Innigste gemengten Harze zufügt. Wenn man das Verfahren umkehrt und zum flüssigen Harzgemische das Bleipflaster und Wachs fügt, wird in der Qualität der Pflastermasse nichts geändert und man hat den Vortheil erreicht, die ganze Arbeit in einem einzigen Gefässe ausgeführt zu haben. Die Hitze eines Beindorfschen Dampfapparates reicht zu dieser Operation aus. Wichtig ist es, dass das Ammoniakgummi in fein vertheiltem Zustande mit dem Terpentin gemengt werde, denn nur dadurch wird eine gleichförmige Mischung erhalten, ohne dass man nöthig hat, den Hitzegrad zu steigern. Das Formen des Pflasters geschieht am besten in noch halbweichem Zustand, also bevor die Masse ganz erkaltet ist, man erhält und regelt diesen durch Einstellen der Pflastermasse je nach Bedarf in kaltes oder heisses Wasser; das Wasser, womit man die Hände während des Knetens befeuchtet, um das Ankleben zu verhüten, soll gleichfalls lau sein, damit das Pflaster nicht stellenweise erstarre und so der innigen Verarbeitung wiederstehe.

Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe weicht von den in allen übrigen Pharmacopöen aufgenommenen Recepten sowohl in dem relativen Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile, als darin ab, dass sie Fichtenharz, anstatt Galbanum verwendet. Die gewöhnlich angenommenen Verhältnisse der Ingredienzen sind 12 Theile einfaches Bleiglättepflaster, 1½ Theile Wachs und 1 Theil Terpentin, Ammoniakgummi und Galbanum; einige Codices setzen Behufs einer schöner gelben Farbe der geshmolzenen und fast erkalteten Masse ½ Drachme Safran und 3 Drachmen Bolus oder mit Weingeist verriebenen Orlean zu.

---

209. Emplastrum diachylon simplex.

Einfaches Diachylonpflaster.

Emplastrum plumbi simplex. Emplastrum lithargyri simplex. **(Einfaches Silberglättepflaser.)**

℞

Schweinfett . . . . . *zwei Pfund.*

sehr fein gepulverte Bleiglätte . . . . . *ein Pfund.*

Koche unter beständigem Umrühren bei gelindem Feuer unter zeitweisem Besprengen mit Wasser, bis alle Bleiglätte gelöst wird, zur rechten Pflasterdicke ein.

Es dürfen nicht ungelöste Bleiglätteheilchen eingemengt sein.

Das einfache Silberglättepflaster ist ein Gemenge aus ölsaurem, palmitin- und stearinsaurem Bleioxyd, ferner von wechselnden Mengen Olein und Glycerin, es entsteht beim Kochen von Bleioxyd mit nicht trocknenden fetten Oelen oder Schmalzarten. Meist dient Olivenöl zu dessen Bereitung, häufig wird ein Gemisch aus gleichen Theilen Olivenöl und Schweinfett, oder letzteres allein dazu verwendet; der hierdurch bedingte Unterschied besteht darin, dass solche Pflaster etwas mehr talgsaures Bleioxyd enthalten. Erläuterungen

Der Vorgang, welcher beim Kochen des Bleioxyds in Fetten bei Gegenwart von Wasser stattfindet, besteht darin, dass das Bleioxyd in der höheren Temperatur eine Zerlegung der Fette in eine Säure, die sich mit dem Bleioxyd verbindet und in eine basische Substanz veranlasst, die im Momente ihres Freiwerdens aus dem Fette Wasser aufnimmt und sich in das sogenannte Oelsüss Glycerin $C_6 H_8 O_4$ verwandelt. Die in den Fetten enthaltene basische Substanz pflegt man Lipyloxyd — Glyceryloxyd — zu nennen und man nimmt an, dass 2 Aeq. desselben mit 4 Aeq. Wasser sich zu Glycerin vereinigen. Sicher ist, dass die aus den Fetten abgeschiedenen beiden Bestandtheile zusammengenommen mehr wiegen als das der Zersetzung unterworfene Fett, und dass dieses Uebergewicht von einem grösseren Wassergehalte bedingt sei, ist gleichfalls durch die Elementaranalyse der beiden Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Hieraus lässt sich der Einfluss erklären, welchen das Wasser bei der Pflasterbildung übt; dasselbe mässigt nicht etwa blos die Hitze und verhindert dadurch eine durch zu gesteigerte Temperatur veranlasste anderartige Zersetzung der Fette, sondern es nimmt an der Pflasterbildung selbst wesentlichen Antheil, indem nur durch seine Gegenwart die Ausscheidung des Lipyloxyds ohne andere Metamorphosen geschieht und so die Vereinigung des Bleioxyds mit den fetten Säuren erleichtert wird. Bei Abwesenheit von Wasser kann allerdings auch noch das Bleioxyd die fetten Säuren dem Lipyloxyd entziehen, aber nur unter der Mitwirkung einer höheren Temperatur, bei der anstatt dem Lipyloxyd dessen Zersetzungsprodukte frei werden, und bei welcher aber zugleich die fetten Säuren selbst eine tiefer gehende partielle Zersetzung erleiden, wodurch die Güte des Pflasters wesentlich beeinträchtigt wird. Ueber den chem. Prozess bei der Pflasterbildung

Die Zersetzung der Fette durch das Bleioxyd geht nicht sehr rasch vor sich, es scheint, dass das Olein derselben einen grösseren Widerstand entgegensetze, als das Margarin und Stearin, denn man findet in gargekochtem Pflaster immer noch unzersetztes Olein im Pflaster unzersetzt.

Olein, wogegen das Margarin völlig zerlegt ist. Dieser Gehalt an Olein ist aber wieder für die Brauchbarkeit des Pflasters von Wichtigkeit, denn gerade das Olein ertheilt und bewahrt dem Pflaster die eigenthümliche Consistenz und Plasticität. Damit steht auch der Umstand in Verbindung, dass nicht jedwedes Bleioxyd zur Pflasterbildung geeignet ist, wählt man zu dessen Bereitung reines Bleioxyd oder Massicot, so wird alles Fett verseift und man erhält wegen Mangel am Oleingehalte ein mit der Zeit immer spröder und brüchiger werdendes Pflaster. Fein gemahlene Bleiglätte in dem verglasten Zustande, wie sie im Handel gewöhnlich vorkommt, eignet sich am besten; die halb verglaste, gelbliche in mürben, zusammengebackenen Klumpen vorkommende Glätte, wie sie gegenwärtig auch in den Handel gesetzt wird, liefert ein minder gutes Pflaster, da sie ebenfalls wie der Massicot eine vollständigere Verseifung des Fettes bewirkt.

Passende Temperatur. Zur Pflasterbildung ist die Temperatur des Wasserdampfes ausreichend, nur geht die Verseifung dabei langsamer von statten, als wenn man auf freiem Feuer bei 180—200° arbeitet. Durch Einleiten von Wasserdampf in das erhitzte Gemenge von Fett und Bleiglätte erhält man ein sehr schönes Pflaster. Hat man einen Dampfapparat nicht zur Verfügung, so ist die Arbeit auf freiem Feuer vorzunehmen. Man hat dazu einen geräumigen Kessel nöthig, damit beim Aufkochen der heissen Masse nicht sogleich ein Ueberschäumen eintreten könne, die Hitze soll blos den Boden des Kessels, nicht die Seitenwände treffen, weil im letzteren Falle ein Anbrennen der Masse fast unvermeidlich wäre. Man gibt zuerst das Fett in den Kessel, schmilzt es, ist die Masse bis 180° ungefähr erhitzt, so rührt man die sehr fein gepulverte Glätte, welche man mit heissem Wasser zu einem steifen Brei angerührt hat, in kleinen Portionen ein und setzt erst dann eine neue Portion zu, wenn die frühere gelöst ist. Ist die Glätte völlig eingetragen, so erwärme man noch eine Zeit, bis das Wasser verdunstet ist und eine herausgenommene Probe in Wasser abgekühlt, sich zwischen den Fingern kneten lässt, ohne an denselben anzukleben. Man lässt erkalten und malaxirt das noch warme Pflaster bis zur Entfernung aller wässerigen Theile. Weniger empfehlenswerth ist das Verfahren, bei dem die ganze Bleiglätte ohne vorgängige Befeuchtung mit dem auf 180° erhitzten Fette gemischt und von Zeit zu Zeit Wasser zugesetzt wird.

Fast alle Pharmacopöen lassen das einfache Bleiglättepflaster aus Olivenöl bereiten, nur die russische verwendet dazu Schweineschmalz und die französi-

sche eine Mischung aus gleichen Theilen (4) Schweinefett, Olivenöl und Bleiglätte mit dem doppelten (8) Gewichte Wasser.

Gut bereitetes Pflaster ist gleichförmig gelblich oder graulich weiss, zähe, nicht fettig, bricht in der Kälte beim Biegen, klebt nicht an den Fingern, schmilzt beim Erhitzen zu einer dickflüssigen Masse. Stärkere Säuren zerlegen es in die fetten Säuren, welche das angewandte Fett enthält, unter Bildung eines entsprechenden Bleisalzes. Eine braune Färbung des Pflasters deutet auf eine begonnene Zersetzung durch zu hohe Temperatur, röthliche Punkte verrathen eine liederliche Arbeit, da die Bleiglätte nicht gleichmässig vertheilt wurde. Merkmale der Güte.

---

† 210. Emplastrum Euphorbii.

Euphorbiumpflaster.

Emplastrum vesicatorium perpetuum (Janini). Emplastrum Cantharidum perpetuum.

℞

Gemeinen Terpentin
Gepulverten Mastix } *von jedem eine halbe Unze.*

Schmelze sie in gelinder Wärme und füge unter Umrühren hinzu

gepulverte Canthariden . . . . . *zwei Drachmen,*
gepulvertes Euphorbium . . . . . *eine Drachme.*

Bilde daraus ein Pflaster.

Nach den Vorschriften der meisten Pharmacopöen werden 6 Theile Mastix und Terpentin mit 2 Theilen Canthariden und 1 Theil Euphorbium gemischt. Abweichungen finden statt, theils durch geänderte Verhältnisse in den einzelnen Bestandtheilen, insbesondere bezüglich der Menge der Canthariden zur übrigen Pflastermasse, welche zwischen 1 : 4 (griech.), 1 : 7·5 (die meisten), 1 : 12 (Pharm. badens.) schwankt, theils durch Hinzufügen und Substituiren des Mastix oder Terpentins mit Wachs; so nimmt die griechische Pharmacopöe 16 Theile Wachs, 8 Theile Terpentin, 8 Theile Canthariden und 1 Theil Euphorbium, die schleswigsche und kurhessische Pharmacopöe nehmen 3 Unzen Mastix, ebensoviel Terpentin, 1 Unze Wachs, 10 Drachmen Canthariden und ½ Unze Euphorbium. Die sächsische Pharmacopöe nimmt je 6 Theile Terpentin und Wachs, 2 Theile Canthariden und 1 Theil Euphorbium. Die dänische mengt 9 Unzen Fichtenharz, ½ Unze Wachs, 1½ Pfund Terpentin, je 4 Unzen Euphorbium und Sandarach und 6 Unzen Canthariden. Eigenthümlich gemengt ist das Emplastrum vesicatorium compositum der Edinburger Pharmacopöe, es werden 4½ Unzen Terpentin, 3 Unzen burgundisches Pech, 1 Unze Wachs, 3 Unzen Abweichende Vorschriften in den übrigen Pharmacopöen.

Cantharidenpulver, ½ Unze Grünspan, je 2 Drachmen weisser Senf und schwarzer Pfeffer zur Pflastermasse vereinigt.

Mängel des Pflasters. Dieses Pflaster hat die grosse Unbequemlichkeit, dass es, um gehörig plastisch zu werden, erwärmt werden muss, dass es nicht fest an der Applicationsstelle haften bleibt, an warmen Stellen weich wird und sich zusammenrollt, an der gewöhnlichen Temperatur wieder erstarrt und so mannigfache kleine Qualen demjenigen bringt, der von demselben Hilfe sucht. Die in mehreren Pharmacopöen versuchten Verbesserungen haben noch immer nicht allen Anforderungen entsprochen.

---

211. Emplastrum de Galbano crocatum.

Safranhältiges Galbanumpflaster.

Gereinigtes Galbanum . . . . . *sechs Unzen.*

Einfaches Diachylonpflaster } *von jedem drei Unzen.*
Melilotenpflaster }

Gelbes Wachs . . . . . *vier Unzen.*

Schmelze sie bei gelinder Wärme und füge dann hinzu

Gemeinen Terpentin . . . . . *eine Unze.*

Gepulverten französischen Safran . . . *sechs Drachmen.*

Bilde daraus ein Pflaster.

Abweichende Vorschriften in den übrigen Pharmacopöen. Die alte Mynsichtsche Vorschrift, nur dass das Auflösen des Galbanums in Essig weggeblieben ist. In abweichenden Verbesserungen haben sich versucht die preussische Pharmacopöe, welche aus 6 Unzen Empl. diachylon simplex, 2 Unzen Wachs, 6 Unzen Mutterharz, 1 Unze Terpentin und 3 Drachmen Safran das Präparat darstellt, die kurhessische und schleswig-holsteinische Pharmacopöe, welche je 6 Unzen Bleipflaster, Melilotenpflaster und Wachs mit 6 Unzen Galbanum, 1½ Unzen Terpentin und 1 Unze Safran mischen, die in allen ihren Bestimmungen separatische sächsische Pharmacopöe, welche 6½ Unzen einfaches Bleipflaster, 6 Unzen Galbanum, ebenso viel Melilotenpflaster und 3 Drachmen 12 Gran Safran verwendet. Die Londoner Pharmacopöe bereitet ein Empl. galbani aus 8 Unzen Galbanum, 3 Pfund Bleipflaster, 1 Unze Terpentin und 3 Unzen Weihrauch. Die nordamerikanische Pharmacopöe bereitet ein ähnliches Pflaster aus 8 Unzen Galbanum, 10 Drachmen Terpentin, 3 Unzen Pix burgundica und 3 Pfund Empl. Lithargyri, die russische Pharmacopöe hat ein Empl. Galbani stibiatum aus Galbanum, Ammoniakgummi, Terpentin, gelben Wachs 1 Unze, 2 Drachmen Brechweinstein und 1 Drachme Zucker.

Das Galbanumpflaster muss in einem gut verschlossenen Gefässe bewahrt werden und den eigenthümlichen Geruch nach Galbanum und Safran besitzen.

---

†. 212. Emplastrum Hydrargyri.

Quecksilberpflaster.

Emplastrum mercuriale.

Gereinigtes Quecksilber . . . . . *drei Unzen.*
Tödte es durch Reiben mit
gemeinem Terpentin . . . . *ein und eine halbe Unze.*
Mische hinzu
einfaches Diachylonpflaster . . . . . *ein Pfund,*
das bei gelinder Wärme geschmolzen wurde.

Quecksilberkügelchen sollen in diesem Pflaster kaum sichtbar sein.

Erläuterungen.

Bei der Bereitung dieser Pflastermasse kommt Alles auf die völlige Verreibung des Quecksilbers an, durch einige Tropfen Terpentinöl lässt sich die Ertödtung des Quecksilbers fördern, ebenso durch Erwärmen des Terpentins, das Verreiben geschieht in einem eisernen Gefässe oder auch in einer steinzeugenen etwas angewärmten Reibschale; bei Zusatz des Diachylonpflasters, welcher nur nach und nach geschehen soll, sehe man darauf, dass die Masse nicht zu heiss sei, denn in diesem Falle würde das Quecksilber, wenn es auch noch so gut verrieben war, wieder zu Kügelchen zusammenlaufen.

Präparate der anderen Pharmacopöen.

Dieses Pflaster wird nach den Vorschriften der meisten Pharmacopöen aus 1 Pfund Bleipflaster, 3 Unzen Wachs, 4 Unzen Quecksilber und 2 Unzen Terpentin bereitet, das Verhältniss des Quecksilbers zu den übrigen Theilen ist 1 : 5. Die englischen Pharmacopöen verreiben 6 Theile Quecksilber mit 2 Theilen Harz, 1 Theil Terpentinöl und 12 Theilen Bleipflaster, die Londoner Pharmacopöe gestattet die Extinction mit einigen Gran Schwefel. Die bairische und griechische Pharmacopöe nehmen 2½ Theile Schöpsentalg und 5 Theile gelbes Wachs auf 3 Theile Quecksilber und 1 Theil Terpentin. Nach den Bestimmungen der schwedischen Pharmacopöe enthält dieses Pflaster ¼, nach der russischen ⅐ Quecksilber. Im französischen Präparate sind noch Ammoniakgummi, Bdellium, Myrrhe, Olibanum, Safran und Lavendelöl als Ingredienzen aufgenommen.

---

213. Emplastrum de Meliloto.

Melilotenpflaster.

℞

Gelbes Wachs . . . . . *ein Pfund,*

Olivenöl
Fichtenharz } . . . . . *von jedem drei Unzen.*
Hammeltalg

Zum geschmolzenen und durchgeseihten Gemenge füge

Ammoniakgummi . . . . . *zehn Drachmen.*

aufgelöst in

gemeinem Terpentin . . . . . *drei Unzen.*

Zur abgekühlten Masse mische unter beständigem Umrühren

gepulvertes blühendes Steinkleekraut . . . *acht Unzen.*

gepulvertes Wermuth
gepulverte Chamillenblüthen } *von jedem eine halbe Unze.*
„ Lorbeeren

Bilde ein Pflaster.

Nach den Bestimmungen der meisten Pharmacopöen wird dieses Pflaster wie das Schierlingspflaster bereitet. Unser Recept gehört der älteren Zeit an, hat daher eine reichere Ausstattung an einzelnen Ingredienzen aufzuweisen.

---

214. Emplastrum Minii adustum.

Angebranntes Mennigpflaster.

Emplastrum noricum. Emplastrum fuscum.
(Nürnberger Pflaster.)

℞

Olivenöl . . . . . *ein und ein halbes Pfund.*

Sehr fein gepulverten Mennig . . . . . *neun Unzen.*

Koche unter beständigem Umrühren, bis die Mischung eine schwarzbraune Farbe angenommen hat, dann füge hinzu

Gelbes Wachs . . . . . *ein und eine halbe Unze.*

Zur geschmolzenen und etwas abgekühlten Masse mische

gepulverten Campher . . . . . *sechs Drachmen.*

Forme ein Pflaster.

Die Bereitung dieses Pflasters muss auf freiem Feuer in einem sehr geräumigen Kessel vorgenommen werden, Zusatz von Wasser ist nicht erforderlich, denn das Anbrennen soll nicht verhütet, es muss bis zu einem gewissen Grade befördert werden, die Zersetzung des Fettes in seine beiden Bestandtheile erfolgt bei dieser Pflasterbildung durch den Sauerstoff des Mennigs, der das Lipyloxyd zerstört und solcher Art die Verbindung der fetten Säuren mit dem Bleioxyd vermittelt. Uebrigens werden offenbar auch letztere zum Theile verändert, was schon die weiche Consistenz der erhaltenen Pflastermasse andeutet. Die Natur dieser Metamorphosenprodukte und somit die Zusammensetzung und die Bestandtheile dieses Pflasters sind uns unbekannt. Erläuterungen.

Dieses Pflaster wird nicht zu Stangen gerollt, sondern in Täfelchen geformt, man giesst die flüssige Masse in Papierkapseln aus. Die Consistenz dieses Pflasters ist die einer dicken Salbe, es fühlt sich schmierig an und lässt sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken.

Die übrigen Pharmacopöen enthalten im Wesentlichen dieselbe Vorschrift, einige substituiren dem Mennige die Bleiglätte, die Hamburger setzt Empl. saponatum zu; in den deutschen Ländern ist dieses Pflaster noch immer ein beliebtes Volksmittel. Häufig wird dieses Pflaster mit dem Emplastrum matris verwechselt, das bei einer ähnlichen Verfahrungsweise nur aus mehr Fett, keinem Campher und statt Mennig aus Bleiglätte dargestellt wird.

---

215. Emplastrum oxycroceum.

Harziges Safranpflaster.

℞

Gelbes Wachs . . . . . *ein und ein halbes Pfund.*

Fichtenharz . . . . . *ein Pfund.*

Zum geschmolzenen, durchgeseihten und kalb erstarrten Gemische setze hinzu

Ammoniakgummi
Galbanum } . . . . . *von jedem vier Unzen*

aufgelöst in

Gemeinem Terpentin . . . . . *vier Unzen.*

Unter beständigem Umrühren mische noch hinzu

Sehr fein gepulverten Weihrauch
„ „ „ Mastix } *von jedem ein halbes Pfund.*

Mit Weingeist benetzten französichen Safran *drei Unzen.*

Forme ein Pflaster.

Ein ziemlich obsoletes, bereits in den meisten Pharmacopöen nicht mehr aufgenommenes Heilmittel, das mit geringen, nur das relative Verhältniss der Bestandtheile treffenden Abweichungen dargestellt und für den Handverkauf ohne Safran bereitet, aber durch Sandelholz oder Orlean roth gefärbt wird.

---

216. Emplastrum ad rupturas.

Bruchpflaster.

Emplastrum ad hernias.

℞

Fichtenharz . . . . . *ein Pfund.*

Gelbes Wachs
Gemeiner Terpentin } . . . . . *von jedem drei Unzen.*

Olivenöl . . . . . *ein und eine halbe Unze.*

Zum in gelinder Wärme geschmolzenen und durchgeseihten Gemische setze hinzu

Drachenblut
Mastix
Weihrauch } . . . . . *von jedem eine halbe Unze.*

Aufgelöst in

gemeinem Terpentin . . . . . *drei Unzen.*

Zur halb erkalteten Masse mische unter beständigem Umrühren

Gepulverte Beinwellwurzel
Gepulverten armenischen Bolus
„ Blutstein } *von jedem ein und eine halbe Unze.*

Forme ein Pflaster.

Ein aus fast allen Pharmacopöen bereits verbanntes Recept!

---

217. Emplastrum saponatum.

Seifenpflaster.

Emplastrum saponato camphoratum.

℞

Einfaches Diachylon Pflaster . . . . . *drei Pfund.*

Weisses Wachs . . . . . *ein halbes Pfund.*

Zu der bei gelindem Feuer geschmolzenen Masse mische

gepulverte venetianische Seife . . . . . *drei Unzen*

und nachdem sie etwas abgekühlt ist, rühre hinzu

Campher . . . . . *eine halbe Unze,*

der in

Olivenöl . . . . . *zwei Unzen*

gelöst ist. Forme ein Pflaster.

Nach der Vorschrift der vorigen Pharmacopöe wurden 3 Unzen Empl. diachylon simplex, 6 Unzen Seife und ½ Unze Campher zusammen gemischt. Die gegenwärtige Vorschrift hat die von den meisten Pharmacopöen angenommenen relativen Mengen der Bestandtheile gleichfalls adoptirt, nur das Olivenöl bedeutend vermehrt, wodurch die Consistenz des Pflasters um Vieles weicher wird; die übrigen Pharmacopöen lassen höchstens eine dem Gewichte des Camphers gleiche Menge Olivenöl oder nur so viel, als zur Verreibung des Camphers nothwendig ist, zusetzen. Weitere Unterschiede in den einzelnen Recepten bestehen in der Weglassung des Wachses oder in der Substituirung des Bleipflasters durch Wachs und weisses Harz, in einem Zusatz von Ammoniakgummi oder Galbanumpflaster; die sächsische Pharmacopöe setzt 1 Unze Seife weniger der obigen Pflastermasse zu und lässt den Campher mit rectificirtem Weingeist abreiben.

---

218. Emulsio amygdalina.

Mandelemulsion.

Emulsio communis.

℞

Geschälte süsse Mandeln . . . . . *eine Unze.*

Weissen Zucker . . . . . *eine halbe Unze.*

Bringe sie durch Zerquetschen in einem Mörser mittelst Brunnenwasser zu einer breiigen Masse, der unter beständigem Kneten zugesetzt werde

Gemeines Wasser . . . . . *so viel,*

dass die Colatur . . . . . *ein Pfund*

beträgt.

Auf diese Weise sind alle übrigen Emulsionen aus ölreichen Saamen, Hanf, Kürbis, Melonen, Mohn zu bereiten.

---

219. Emulsio oleosa.

Oelemulsion.

Emulsio olei amygdalarum. Mixtura oleosa.

℞

Frisches Süssmandelöl . . . . . *eine halbe Unze.*

Gepulvertes arabisches Gummi . . . . *zwei Drachmen.*

Gut gemischt subigire es durch Zusammenreiben mit

einfachem Syrup . . . . . *einer halben Unze.*

Giesse unter beständigem Umrühren hinzu

Brunnenwasser . . . . . *ein Pfund,*

damit eine Emulsion daraus werde.

Allgemeine Bemerkungen.

Fette haben die Eigenschaft, mit Eiweiss, Gummi und Pflanzenschleim innig verrieben und dann mit Wasser gemischt, eine der Milch ähnlich aussehende gleichförmige Flüssigkeit zu geben. Je inniger dieselbe mit den Eiweisskörpern oder dem Gummischleime vereiniget sind, desto gleichförmiger lässt sich dieses Gemische im Wasser vertheilen und vertheilt erhalten. In den frischen ölreichen Saamen ist dieser Bedingung am besten entsprochen, es lässt sich daher auch durch Zerquetschen der Saamen und Verreiben mit Wasser ganz leicht eine milchartige Flüssigkeit erhalten, die sich in der Ruhe nicht eher klärt, als bis das Vehikel, welches die Vertheilung des Fettes vermittelt, anfängt, sich chemisch zu verändern; solche Emulsionen gleichen der Säugethiermilch nicht blos in ihrem äusseren Ansehen, sondern auch in Betreff ihrer Natur, denn im Grunde ist die Milch auch nur in Wasser durch das Casein aufgeschlämmtes Butterfett. Man pflegt solche aus ölreichen Saamen dargestellte Emulsionen echte — Saamenemulsionen — zu nennen. Emulsionen dagegen, bei welchen erst durch künstliche Verreibung die Vereinigung der Fette mit dem Eiweisskörper oder Gummischleim hergestellt wird, nennt man unechte. Es ergibt sich hieraus von selbst, dass in einer Emulsion die Bestandtheile nur so lange in fein vertheiltem Zustande und innig gemengt erhalten werden können, als das Vehikel keine Veränderung erleidet; wird dieses zersetzt, z. B. in Folge des längeren Stehens durch beginnende Fäulniss (Eiweiss) oder kommen Zusätze zur Emulsion, welche mit dem Vehikel Verbindungen eingehen oder dasselbe in unlöslichen Formen ausscheiden, so können auch die einzelnen

Bestandtheile der Emulsion nicht mehr in ihrer ursprünglichen Vertheilung sich erhalten, es erfolgt eine Scheidung in flüssige und feste Körper. Daher vertragen alle Emulsionen, deren Vehikel Eiweisskörper sind, keine höhere Temperatur, bei welcher die Eiweisskörper in den coagulirten Zustand übergehen, keinen Zusatz von Säuren, sauren Salzen oder Salzen von alkalischen Erden und Metalloxyden, welche mit dem Eiweiss zu unlöslichen Verbindungen zusammentreten. Da auch das Gummi und der Pflanzenschleim mit Metalloxyden unlösliche Verbindungen bilden, so dürfen auch zu den unechten Emulsionen keine derartigen Zusätze kommen. Häufig wird zu Emulsionen Ammoniak, Gummi oder irgend ein anderes Gummiharz verordnet oder es soll gerade nur mit Gummiharzen und Wasser eine Emulsion bereitet werden. Diese lassen sich aber sehr schwer zu einer Milch vertheilen, und machen daher immer einen Zusatz von Gummi oder Eiweiss nöthig. Die vollständigste Vertheilung der Gummiharze in Wasser gelingt dadurch, dass man das fein gepulverte Harz zunächst mit etwas Oel zu einer Pasta verstösst und diese mit Wasser verreibt.

---

† 220. Euphorbium.

Euphorbium.

Der von den saftreichen Euphorbiumarten insbesondere von Euphorbia officinarum und Euphorbia canariensis Linn. gesammelte und an der Luft getrocknete Milchsaft wird von dem nordwestlichen Afrika und den canarischen Inseln zu uns eingeführt. Er kommt in vielgestaltigen hohlen, harten, brüchigen, fast geruchlosen, aber auf glühenden Kohlen aromatisch riechenden Körnern vor, die häufig noch Stachelspitzen von der Mutterpflanze einschliessen oder von letzteren durchbohrt sind, wenn sie durch die Lagerung zerrieben wurden oder ausfielen. Der Geschmack ist anfangs sehr schwach, hinterher sehr scharf brennend.

In Wasser und Weingeist löst es sich nur zum Theile. Das sehr heftiges Niesen erregende Pulver ist mit Vorsicht zu bereiten.

Das Euphorbium kommt in schmutzig gelben oder bräunlichen verschieden gestaltigen, bestäubten Stücken im Handel vor, denen viele fremdartige Theilchen untermischt sind; die sehr grosse Zerreiblichkeit

des Harzes selbst begünstiget die absichtlichen Verunreinigungen mit erdigen Theilen u. dgl. sehr. Die wesentlichsten Bestandtheile sind: Harz, nach den Resultaten verschiedener Analytiker 37 bis 60 % betragend, Wachs 14—19%, Kalk und Kalisalze, darunter insbesondere viel äpfelsaurer Kalk, 12—20 %. Das Harz löst sich in heissem Alcohol und lässt sich aus dieser Lösung durch essigsaures Bleioxyd nur zum Theile wieder ausfällen; der gefärbte vom Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Theil wird Alphaharz genannt, es löst sich leicht in Weingeist und Kalilauge, wenig in Aether, und schmeckt bitter und scharf. Setzt man zur alcoholischen Lösung aus der durch Bleizucker bereits das Alphaharz gefällt wurde, Wasser, so erhält man ein Resineat, welches das Beta- und Gammaharz des Euphorbiums enthält; letzteres ist in kaltem Alcohol schwer löslich und dadurch vom Betaharze trennbar; krystallisirbar ist keines von Beiden, ihr Geschmack ist weniger scharf, der des Betaharzes bitter. Das Euphorbium zieht auf der Haut Blasen und wirkt innerlich als sehr drastisches Purgans.

Chemische Bestandtheile.

---

221. Explementum ad dentes.

Zahnkitt.

℞

Sandarak
Mastix . . . . . *von jedem zwei Unzen.*

Ohne sie zu pulvern, löse sie in der Wärme des Wasserbades

in **höchst rectificirtem Weingeiste** . . . . *sechs Unzen.*

Lasse sie einige Zeit stehen. Die klare Flüssigkeit giesse ab und bewahre sie in gut verschlossenem Gefässe.

Extracta.

Allgemeine Bemerkungen.

Werden Pflanzen oder Pflanzentheile mit indifferenten flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. mit Wasser, Weingeist, Aether aller ihrer auflösbaren Bestandtheile beraubt und die hierbei erhaltenen Flüssigkeiten so weit verdampft, bis ein mehr oder weniger dickflüssiger oder völlig trockener Rückstand bleibt, so erhält man einen sogenannten Pflanzenauszug — ein Extract.

Wiewol bei der Extractbereitung blos indifferente Lösungsmittel zur Anwendung kommen, so kann doch keineswegs das fertige Extract blos als die concentrirteste Form sämmtlicher durch ein bestimmtes Lösungsmittel aus einer Pflanze auflösbaren Bestandtheile angesehen werden. Aus einer Pflanze werden nämlich nicht blos diejenigen Bestandtheile ausgezogen, welche in den angewandten Flüssigkeiten für sich löslich sind, sondern auch manche im Extractionsmittel unlösliche Substanzen, welche vermöge ihrer Verbindung mit den für sich löslichen fähig werden, in die Lösung über zu gehen. Aber auch die aus einer Pflanze überhaupt ausziehbaren Stoffe sind nicht die alleinigen Bestandtheile eines Extractes, denn es erleiden während des Verdampfens des Lösungsmittels in Folge der Einwirkung von Wärme und Luft manche der ausgezogenen Bestandtheile eigenthümliche Umwandlungen und Zersetzungen, welche sich schon durch äussere Merkmale, wie durch eine stets dunkler werdende Färbung der Flüssigkeit, durch die Ausscheidung eines nicht weiter mehr löslichen Bodensatzes u. dgl. zu erkennen geben. Hierdurch wird ein wesentlicher Unterschied zwischen einem Extracte und einem aus derselben Pflanze bereiteten Decocte, Infusum oder einer Tinctur begründet; diese Arzeneiformen enthalten die aus einer Pflanze ausziehbaren Bestandtheile in ziemlich unverändertem Zustande, das Extract aber enthält nicht blos dieselben im kleinsten Volumen, sondern auch andere Bestandtheile, welche in jenen nicht aufgefunden werden können, da sie erst in Folge der weiteren Behandlung aus ersteren sich bilden. Eben so wenig sind in einem Extracte das Mischungsverhältniss zwischen den einzelnen lösbaren Pflanzenbestandtheilen und ihre gegenseitigen chemischen Beziehungen dieselben, wie sie in der Pflanze bestehen, denn die angewandten Lösungsmittel ändern die ursprünglichen Affinitätsverhältnisse, weil keines alle aus einer Pflanze ausziehbaren Bestandtheile, sondern nur einige derselben aufnimmt. Es ergibt sich hieraus, dass die Pflanzenextracte ganz eigenthümliche Arzeneiformen sind, die weder durch andere, wie durch Decocte, Tincturen u. dgl., noch durch die Pflanzen selbst, in Substanz angewendet, vertreten oder ersetzt werden können. Es ergibt sich ferner, dass die aus Pflanzenanalysen abgeleitete Vorstellung über die Zusammensetzung eines Extractes keineswegs ganz richtig ist, sondern als höchst ungefähr bezeichnet werden muss, und dies um so mehr, da die Pflanzenanalysen in der Mehrzahl selbst sehr mangelhaft und ungenau sind, und die Ziffern, welche die relativen

Zusammensetzung und Bestandtheile der Extracte.

Unterschiede von Tincturen, Decocten u. s. w.

Gewichtsverhältnisse der aufgefundenen Bestandtheile angeben, nicht immer der wahre Ausdruck für das sind, was sie bezeichnen sollen.

Umwandlungsproducte.

Unsere Kenntniss über die näheren Bestandtheile der Pflanzen ist noch sehr lückenhaft, selbst viele, ja die meisten der allgemein verbreiteten Pflanzenstoffe, so die Eiweisskörper, die Farb- und Gerbstoffe, die Pectinsubstanzen, die Harze, einige mit dem Zucker isomere Kohlehydrate u. s. w. sind weder nach allen ihren Eigenschaften, noch nach ihren Umwandlungs- und Zersetzungsprodukten erschöpfend studirt; man ist daher auch nicht im Stande, die chemischen Processe, welche in diesen Substanzen während der Extractbereitung stattfinden, im Detail zu verfolgen, zu erklären, und ihre Metamorphosenprodukte näher zu bezeichnen. Man kann im Allgemeinen nur angeben, dass nebst einigen Pflanzenalkaloiden die eiweissartigen und Pectinkörper, die Gerbstoffe und die dem Zucker gleich zusammengesetzten Kohlehydrate jene Verbindungen sind, welche unter dem Einflusse von Wasser, Luft und Wärme am leichtesten die verschiedenartigsten Zersetzungsprocesse eingehen, und daher auch bei der Extractbereitung verschiedenen Umwandlungen unterliegen. Welchen chemischen Einfluss sie hierdurch auf die unverändert gebliebenen Pflanzenbestandtheile des Extractes üben, wissen wir eben so wenig anzugeben, als es uns möglich ist, die einzelnen Bestandtheile eines Extractes zu bestimmen. Man wird hieraus begreifen, wie die gegenwärtige Chemie über die eigenthümlichen und von dem isolirt darstellbaren wirksamsten Pflanzenstoff ganz verschiedenen therapeutischen Wirkungen oder Extracte jedweden Aufschluss versagen müsse.

Pharmaceutisch wirksame Bestandtheile.

Seit es gelungen ist, aus Pflanzenauszügen einzelne Verbindungen abzuscheiden, welche ausgezeichnete therapeutische Eigenschaften besitzen, hat man sich gewöhnt, in den Extracten die therapeutisch wirksamen Stoffe von den unwirksamen zu unterscheiden und diese als lästigen Ballast zu erklären, der möglichst weggeschafft werden müsse, um den therapeutisch wirksamen Stoff in concentrirter Form zu erhalten; der Puritanismus ging bald so weit, dass man geradezu nur den therapeutisch wirksamen Stoff isolirt als Arzneimittel angewendet und die Extracte als verunreinigte Alkaloide angesehen wissen wollte. Die bedächtigere klinische Erfahrung hat anders entschieden, und hätte man den einfachsten chemischen Grundsätzen einige Geltung gönnen wollen, so hätte man nie in die irrige Ansicht verfallen können, dass eine isolirte chemische Verbindung

dasselbe Verhalten zu zeigen und folgeweise dieselben Wirkungen hervorzubringen im Stande sei, wie ein wenig bekanntes Gemisch von theils gemengten, theils verbundenen Körpern, das jene Verbindung in einer nicht bekannten Form als den einen Bestandtheil enthält. Wenn also gleich die Erfahrung einige in Extracten vorkommende Pflanzenstoffe als besonders heilkräftig erkannt hat, so folgt daraus noch keineswegs, dass die unwirksamen Bestandtheile des Extractes ein völlig unnützer Ballast seien, denn gerade in der Verbindung dieser Substanzen mit den wirksamen muss der Grund gesucht werden, warum manche Extracte ganz andere arzeneiliche Wirkungen äussern, als die aus ihnen isolirt dargestellten wirksamen Bestandtheile für sich. Die Extracte sind seit Alters her gebrauchte Arzeneikörper, ihre medicinischen Wirkungen wurden festgestellt, als man nicht einen einzigen ihrer Bestandtheile mit Sicherheit kannte; auch gegenwärtig kennt man dieselben nicht und noch viel weniger den therapeutischen Werth jedes einzelnen, so dass eine Unterscheidung in wesentliche und unwesentliche Bestandtheile streng genommen nicht gerechtfertiget erscheint. Demnach sollte man gegenwärtig die Extracte im Wesentlichen gerade so bereiten, wie sie seit jeher dargestellt wurden, denn nur dann wäre zu erwarten, dass man einen Arzeneikörper von derselben Beschaffenheit in den Händen habe, als der besass, an welchem die therapeutischen Wirkungen erprobt wurden. Indess wäre mit diesem ängstlichen Festhalten an einer seit jeher geübten Bereitungsmethode der Medicin ein schlechter Dienst erwiesen. Zunächst enthält dieselbe Pflanze in den verschiedenen Vegetationsperioden in Folge ungleicher kosmischer und terestrischer Einflüsse nicht immer dieselben Bestandtheile in demselben relativen Mengenverhältnisse; es ist daher das daraus bereitete Extract nicht stets von derselben Beschaffenheit, und es wäre, um ein qualitativ und quantitativ stets gleich beschaffenes Präparat zu erhalten, vor Allem festzustellen, in welcher Lebensperiode die Pflanze gesammelt werden soll, wenn sie zur Extractbereitung benützt wird. Man hat bisher diesem Umstande noch wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Es ist ferner im Vorhergehenden bereits angeführt, dass einige Pflanzenbestandtheile besonders leicht Zersetzungen erleiden; gelangen diese Bestandtheile in die Extracte, so können sie in denselben nicht blos selbst in andere Verbindungen zerfallen, sondern auch das Zerfallen einiger anderen Bestandtheile veranlassen, so dass ein derartiges Extract ein Gemisch von stetig wechselnden Verbindungen ist, mit dem sich nie

Leitende Grundsätze für die Bereitung der Extracte.

zuverlässige therapeutische Erfahrungen gewinnen lassen, und dennoch sind in älterer Zeit alle Extracte ohne Berücksichtigung dieses Umstandes bereitet worden. Endlich ist es um so schwieriger, den therapeutischen Werth der einzelnen Bestandtheile eines Extractes zu ermitteln, je mehrere darin enthalten sind. Da man, ohne der Wahrheit nahe zu treten, mit Bestimmtheit behaupten kann, dass über die therapeutische Wirkung der meisten Extracte keine zuverlässigen Erfahrungen vorliegen und auch wegen der variablen Beschaffenheit eines und desselben Extractes nicht vorliegen können, so erscheint es als ganz gerechtfertiget, bei Aufstellung von neuen Bereitungsvorschriften für die Extracte dem herkömmlichen Gebrauche keine Rücksicht zu schenken und nur nach chemischen Principien die zweckmässigste Methode festzustellen. Nur dadurch wird es möglich, dem Arzte für seine Versuche ein Materiale von gleichförmiger Beschaffenheit zu liefern, und nur bei Benützung desselben Versuchsmateriales werden die gewonnenen Resultate unter einander vergleichbar. — Es sind in der That die Bereitungsvorschriften der neuen Pharmacopöe durchgängig auf chemische Principien gestüzt, und die neuen Extracte so wesentlich von den früher gebräuchlichen verschieden, dass der Arzt, will er nicht argen Missgriffen verfallen, zunächst die entsprechenden Dosen auszumitteln und überhaupt zur grössten Umsicht bei ihrem Gebrauche gezwungen ist. Die Pharmacopöe nöthigt ihn, eine neue Reihe von Versuchen anzustellen und neue Erfahrungen zu sammeln.

Um unnütze Wiederholungen zu vermeiden, mögen im Nachfolgenden die allgemeinen Grundsätze bei der Extractbereitung, so wie die verschiedenen Darstellungsmethoden ihre Erörterung finden.

Allgemeine Bedingungen.

Bei Bereitung der Extracte ist vorzüglich darauf zu sehen, dass 1. die in der Pflanze enthaltenen und durch die Erfahrung als wirksam anerkannten Stoffe vollständig ausgezogen und in möglichst unverändertem Zustande erhalten werden; 2. dass jene Pflanzenstoffe, welche, ohne heilkräftige Wirkungen zu besitzen, bei der Verdunstung des Lösungsmittels und während der Aufbewahrung des Extractes zersetzend auf die übrigen Bestandtheile wirken und dadurch die Güte des Präparates beeinträchtigen, von vorn herein thunlichst beseitiget werden; endlich 3., dass insbesondere die kräftiger wirksamen Extracte in einer Form dargestellt werden, von der man versichert ist, dass dieselbe Dosis des Extractes auch dieselbe Menge wirksamer Bestandtheile enthalte, und die sonst häufig eintretenden Veränderungen

während des Aufbewahrens nicht stattfinden können. Der ersten und zweiten Bedingung wird vorzüglich durch eine umsichtige Wahl und Menge des Lösungsmittels, durch eine zweckmässige Anwendung desselben, respective Extractionsverfahren, durch eine passende Verdampfungswärme und durch die möglichst beschleunigte Vollendung der ganzen Arbeit entsprochen. Der dritten Bedingung wird dadurch genügt, dass man die Extracte wo möglich und zulässig in trockener Form darstellt.

Als Lösungsmittel bei der Extractbereitung dienen Wasser, Lösungsmittel. Weingeist, Aether; man hat nebstdem auch andere Flüssigkeiten, so z. B. Essig, Wein u. dgl., benützt, oder man behandelt die Pflanzensubstanz aufeinander folgend mit verschiedenen Lösungsmitteln und mischt dann die dabei erhaltenen Flüssigkeiten, nachdem die Lösungsmittel durch Verdunsten entfernt worden sind, zusammen. Die österreichische Pharmacopöe hat wässerige, weingeistige, weingeistig wässerige und ätherische Extracte.

Das Wasser wird in der Regel bei jenen Vegetabilien als a. Wasser, Extractionsmittel benützt, welche besonders reich an in Wasser löslichen Bestandtheilen, Zucker, Dextrin, Pflanzenschleim, indifferenten Extractiv-, Gerb- und Bitterstoffen sind, dagegen keine in Wasser unlöslichen Alcaloidverbindungen, Harze und ätherische Oele enthalten; die aus eingedickten und eingetrockneten Pflanzensäften dargestellten Extracte werden gleichfalls mittelst Wasser dargestellt. An die Anwendung des Wassers als Extractionsmittel knüpft sich vorzüglich der Uebelstand, dass dadurch auch viele arzeneilich unwirksame Stoffe, namentlich solche, welche sich selbst leicht verändern und ausserdem die Veränderung anderer befördern, aufgelöst werden, so z. B. das Pflanzeneiweiss. Die leichte Veränderung dieser Extracte, ihre Neigung zum Abstehen, Sauerwerden u. dgl. ist davon die unmittelbare Folge. Wasserextracte lösen sich im Wasser vollständig oder doch bis auf einen sehr geringen Rückstand wieder auf. Sie enthalten auch die organisch sauren und anorganischen Salze, welche in den Pflanzentheilen vorkommen, und mit in den wässerigen Auszug übergehen.

Weingeist muss bei allen jenen Pflanzenstoffen als Ex- b. Weingeist, tractionsmittel in Anwendung kommen, die durch ihren Gehalt an in Wasser schwer löslichen Bitterstoffen, Alcaloiden, Harzen, ätherischen Oelen ausgezeichnet sind. Die weingeistigen Extracte characterisiren sich dadurch, dass sie im Vergleiche mit den aus denselben Pflanzenstoffen bereiteten wässerigen Extracten viel geringere Mengen von

den allgemein verbreiteten Pflanzenbestandtheilen, Stärke, Gummi, Pflanzenschleim, Eiweiss, Salze enthalten, dadurch haltbarer werden, zugleich auch weit kräftigere Wirkungen hervorbringen, da die wirksameren Bestandtheile in einem kleineren Volumen zusammen gedrängt sind. Die weingeistigen Extracte sind in Wasser immer nur unvollständig löslich und geben stets opalisirende trübe Mixturen.

c. Weingeist und Wasser, Pflanzentheile, welche neben geringen Mengen von nur in Weingeist löslichen Arzneistoffen Substanzen enthalten, die sich auch durch Wasser ausziehen lassen, werden bei der Extractbereitung entweder mit stark verdünntem Weingeiste oder auf einander folgend mit Wasser und Weingeist ausgezogen. In der That liegt diesem Verfahren nur die Absicht zu Grunde, ein kostspieligeres Lösungsmittel zu ersparen, denn auch durch die Behandlung mit Weingeist allein liesse sich ein eben so wirksames Extract erhalten. Diese Wasser-Weingeist-Extracte, Extracta spirituosa aquosa, geben mit Wasser eine trübe Lösung, die sich nicht klärt, aber auch keinen Bodensatz fallen lässt.

d. Aether. Aether dient nur bei solchen Substanzen als Extractionsmittel, die Stoffe enthalten, welche sich durch dieses Lösungsmittel vollständiger, als durch Weingeist ausziehen lassen.

Extracte aus dem Safte der Pflanzen. Die vorige Pharmacopöe hatte noch eine Art von Extracten, die ohne Anwendung eines besonderen Lösungsmittels aus dem ausgepressten Safte von frischen Pflanzentheilen bereitet wurden, sie sind von Störk eingeführt und Saftextracte genannt worden. Da sie wegen ihres Albumingehaltes vorzüglich schnell dem Verderben unterliegen und bezüglich ihrer therapeutischen Wirkungen sich als sehr unzuverlässig erwiesen, wurden sie in der gegenwärtigen Pharmacopöe durch die Weingeistextracte ersetzt.

Bemerkungen über die nöthigen Flüssigkeitsmengen. Man mag welch immer für ein Lösungsmittel zur Extractbereitung verwenden, so soll es Regel sein, dessen Menge stets nur auf den allernöthigsten Bedarf zu beschränken. Je grösser die Flüssigkeitsmengen sind, welche verdampft werden sollen, desto länger sind die aufgelösten Bestandtheile der Einwirkung von Luft und Wärme preisgegeben und desto eingreifender sind folgenweise die Zersetzungen, welche dadurch in den Bestandtheilen eines Pflanzenauszuges hervorgerufen werden. Nicht von der Menge des Extractionsmittels, sondern von der zweckmässigsten Art der Einwirkung desselben wird die vollständigere Ausziehung bedingt.

Zunächst müssen die Vegetabilien in einer möglichst grossen Oberfläche, somit zerkleinert, mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen und von diesem vollständig durchdrungen werden. Diese Durchtränkung mit der Extractionsflüssigkeit erfolgt je nach der Beschaffenheit der Vegetabilien, schwerer oder leichter, und sie kann durch verschiedene Mittel befördert werden. Heisse Flüssigkeiten durchdringen die Pflanzengewebe leichter, als kalte, es werden daher in der Regel die Lösungsmittel heiss mit den Pflanzenstoffen in Berührung gebracht. Früher hat man alle Extracte durch wiederholtes Auskochen bereitet. Umsichtige Praktiker haben sich aber bald überzeugt, dass durch langes Kochen die Extracte an Güte verlieren, und dass keineswegs die ausziehbaren Theile vollständiger als bei niedereren Temperaturen von dem Lösungsmittel aufgenommen werden und somit die Ausbeute an Extract grösser ausfalle; man ist daher in neuerer Zeit vom Auskochen der Pflanzentheile bei der Extractbereitung grösstentheils abgekommen und pflegt statt demselben die heisse Infusion anzuwenden. Je nach der Beschaffenheit der Pflanzentheile kann diese verschieden ausgeführt werden. Mehr holzige, dichtere, saftlose Vegetabilien weicht man in Wasser etwa 24 Stunden ein, gibt sie hierauf in ein cylindrisches Fass, welches oben mit einem Deckel verschlossen werden kann und etwa einen halben Fuss vom Boden entfernt einen Siebboden eingelegt hat; auf diesen legt man ein wollenes Tuch und darüber die zerkleinerten Vegetabilien, welche mit so viel Wasser übergossen werden, dass sie eben damit überdeckt sind. Ein Rohr, welches mit einem Dampfapparate in Verbindung ist, geht durch den oberen Deckel des Fasses bis nahe zum Siebboden. Man lässt nun von Zeit zu Zeit Dampf so lange einströmen, bis das im Fasse enthaltene Wasser zum Sieden kommt. Die zwischen den beiden Böden angesammelte Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit abgezapft, dagegen werden die Pflanzentheile mit neuen Portionen Wasser übergossen; bedeckt man nach dem jedesmaligen Einleiten des Dampfes die Vegetabilien mit einem Brete von der Grösse des inneren Fassraumes, das mit einem Pressklotz beschwert werden kann, und lässt man die ausgepresste Lösung abfliessen, bevor man neue Portionen Wasser aufgiesst, so ist nach einem zwei- bis dreimaligen Einteigen die Pflanzensubstanz ihrer ausziehbaren Theile völlig beraubt; bei leicht erweichenden Vegetabilien wie Kräuter und Blumen reicht schon eine einmalige Extraction aus. Mohr's Pressfass kann in gleicher Weise zu diesen Extractionen benutzt werden.

Extractionsverfahren

durch Auskochen.

durch Infusion

Modificirtes Verfahren von Trommsdorff

Giese's Verfahren. Ein sehr einfaches und gleichfalls eine geringe Menge des Lösungsmittels erforderndes Verfahren hat Giese angegeben. Er brüht die zerkleinerten Vegetabilien nur mit so viel heissem Wasser ab, als zur Bildung eines dicken Breies nöthig ist, lässt sie hierauf 12—24 Stunden stehen und presst dann gut aus. Weiche, saftige und fleischige Vegetabilien brauchen nicht mehr als einmal in dieser Art behandelt zu werden; eine zweite Extraction lohnt sich kaum der Mühe; will man sie vornehmen, so wendet man zur Extraction eine kleinere Menge vom Lösungsmittel an.

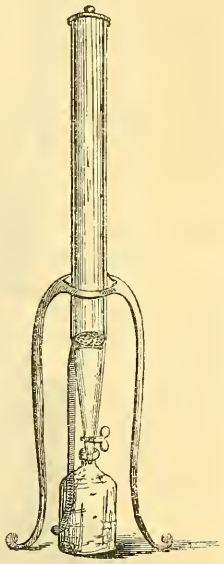
Als weniger praktische Methoden haben sich jene erwiesen, bei welchen die Real'sche Presse, Romershausen's Luftpresse und dieser ähnliche Vorrichtungen in Anwendung kommen, dagegen haben

Verdrängungs-Apparate. in neuerer Zeit jene Extractionsapparate eine allgemeine Anwendung gefunden, welche den Namen Verdrängungsapparate erhalten haben Sie beruhen im Allgemeinen auf dem physikalischen Principe, dass Schichten von verschiedenartigen Flüssigkeiten sich gegenseitig verdrängen, ohne sich zu mischen, sobald ihrer Verdrängung kein Hinderniss entgegen steht. Giesst man also in einer geeigneten Vorrichtung auf eine Substanz, aus welcher Stoffe ausgezogen werden sollen, ein Lösungsmittel, so beladet sich dieses mit jenen und erlangt dadurch eine andere Beschaffenheit, insbesondere einen anderen Grad von Dichtigkeit (ein anderes spec. Gew.), als sie ursprünglich besass. Wird über die Substanz, welche das Lösungsmittel aufgesaugt enthält, eine Schichte des ursprünglichen Lösungsmittels oder irgend eine andere Flüssigkeit gegossen und gestattet die Beschaffenheit des Gefässes der Flüssigkeit am entgegengesetzten Ende einen Ausweg, so drängt die neu aufgegossene Flüssigkeitsschichte vermöge ihres Druckes, den sie auf die Unterlage ausübt, die früher aufgegossene Flüssigkeit vor sich her, ohne dass eine Vermischung Beider erfolgt, und sie beladet sich hierbei mit jenen Bestandtheilen, welche die erste Portion noch nicht aufgenommen hatte. Durch die Wiederholung dieses Verfahrens lassen sich die Substanzen mit der geringsten Menge des Lösungsmittels vollständig auslaugen. Da die Verdrängung der unteren Flüssigkeitsschichten nur in Folge des Druckes der über sie liegenden bewirkt wird, so sollen bei diesem Extractionsverfahren die Gefässe eine solche Form haben, welche den Druck einer Flüssigkeitssäule begünstigen. Da der Bodendruck der Flüssigkeit aus drei Factoren, nämlich aus der Höhe der Flüssigkeitssäule, der Basis des Gefässes und dem spec. Gew. der Flüssig-

keit sich zusammensetzt, so wäre die passendste Form für Verdrängungsapparate die der Real'schen Presse, welche auf demselben Principe beruht; auffallender Weise hat man aber denselben meist eine dieser gerade entgegengesetzte Form gegeben.

Ein in seiner Construction sehr einfacher und den Anforderungen der Praxis entsprechender Verdrängungsapparat ist der Fig. 20 abgebildete. Er besteht aus einer cylindrischen Röhre von Weissblech, die am unteren Ende conisch ausläuft und an der Spitze mit einem Hahne geschlossen werden kann, und zugleich dazu dient, das Abfliessen der verdrängten Flüssigkeit zu reguliren. Die innere Einrichtung ist ganz wie die einer gewöhnlichen Kaffeemaschine; das conisch zulaufende Ende nimmt einen Siebboden auf, der mit einem Tuchlappen bedeckt wird, über ihn kommt das gepulverte Vegetabil und über dasselbe ein zweites Sieb, das unmittelbar auf das Pulver zu liegen kommt. Ein am oberen Ende des Cylinders leicht anschliessender Deckel hindert einerseits das Verdunsten des Lösungsmittels, andererseits das Hineinfallen von Staub. Das Pulver kann nach Bedarf mit kaltem oder siedendem Wasser ausgelaugt werden. Da das Gefäss eine ziemliche Höhe und eine breitere Basis hat, als die gewöhnlichen Verdrängungsapparate, so ist auch der Druck der oberen Flüssigkeit auf die untere viel stärker und demnach die Extraction vollständiger. Man lässt die erst aufgegossene Flüssigkeit nach Beschaffenheit der zu extrahirenden Substanz 12—48 Stunden auf das Pulver einwirken und erst dann abfliessen. Ist das zuerst Abgehende trübe, so giesst man es wieder zurück. Besondere Sorgfalt ist auf die völlig gleichmässige Vertheilung des Pulvers zu verwenden, es soll mässig festgedrückt sein und darf keine Kanäle bilden.

Fig. 20.

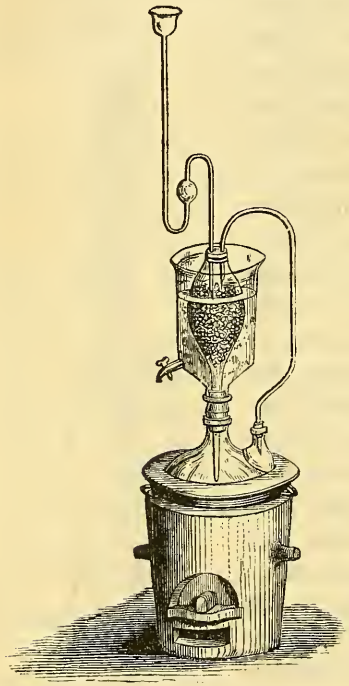


Für weingeistige und ätherische Pflanzenauszüge empfiehlt sich der von Payen beschriebene Extracteur a destillation continuée. Er besteht aus einem länglichen Extractionsgefässe Fig. 21, das mit seinem langen zugespitzten Halse luftdicht in den einen Tubus so eingesetzt wird, dass die Spitze bis etwa in die Mitte des Ballons reicht

Payen's Extracteur.

und es ist von einem Kühlgefässe umgeben; von einem Seitentubus des Ballons geht eine Verbindungsröhre ab, die in das mit einem Korke verschlossene obere Ende des Verdrängungsgefässes mündet.

Fig. 21.



Durch den Kork, der die obere Mündung des Verdrängungsgefässes schliesst, geht eine mit Kugeln versehene Sicherheitsröhre, die zugleich als Trichterröhre dient; der Ballon des Apparates steht in einem Wasserbade auf einem tragbaren gewöhnlichen Windofen. Hat man das Verdrängungsgefäss mit der Substanz gefüllt, so giesst man durch die Trichterröhre das Lösungsmittel auf; hat sich im Ballon eine entsprechende Menge Flüssigkeit angesammelt, so wird letzterer erwärmt, dagegen das Verdrängungsgefäss mit kaltem Wasser oder bei Anwendung von Aether mit Eis abgekühlt. Kommt die Flüssigkeit im Ballon zum Sieden, so steigen die Dämpfe durch das Seitenrohr in das Verdrängungsgefäss, wird daselbst abgekühlt und durchdringt von Neuem die Substanz, deren lösliche Theile es aufnimmt, das nachfolgende Gas drückt die Flüssigkeit in den Kolben hinab, in dem sie wieder verdunstet ihren Kreislauf von Neuem beginnt. Die Vortheile eines solchen Verfahrens liegen auf der Hand, mit der geringsten Menge Flüssigkeit und in einer fast sauerstofffreien Atmosphäre — denn die Luft des Ballons wird nicht gewechselt, sondern zum grösseren Theile durch die Dämpfe ausgetrieben — kann die Extraction auf die vollständigste Weise geschehen; man lässt den Dampf des Lösungsmittels so lange die Substanz passiren, bis eine nahezu farblose Flüssigkeit in den Ballon tröpfelt. Ist die Extraction zu Ende, so kann

aus dem Ballon ganz leicht der grösste Theil des Lösungsmittels wieder gewonnen werden; man ersetzt die krumme Verbindungsröhre mit einer im Winkel gebogenen, passt an diese den Liebig'schen Kühler, verstopft das Extractionsgefäss, umgiebt dieses mit warmem Wasser und destillirt den Weingeist oder Aether so weit ab, dass man den Rückstand noch in flüssiger Form aus dem Ballon entfernen kann. Mohr hat ebenfalls einen Aetherextractionsapparat abgebildet, der im Wesentlichen auf denselben Principien beruht und nur in der Construction und Art der Gefässe und durch eine Vorrichtung zur wirksameren Abkühlung der Aetherdämpfe sich unterscheidet, dagegen kein Sicherheitsrohr enthält. Jeder Praktiker wird sich den Apparat Payen's nach seinen Verhältnissen einrichten, wesentlich ist nur, dass der obere Theil des Extractionsgefässes wirksam abgekühlt werde; das Kühlgefäss soll jedenfalls höher als das Extractionsgefäss sein, und stets mit kaltem Wasser gespeist werden.

Klärung der Lösung.

Die auf welch immer für eine Art erhaltenen Pflanzenauszüge müssen, wenn sie nicht schon beim Auszuge klar erhalten wurden, vor der weiteren Verdunstung des Lösungsmittels geklärt werden, es geschieht dies durch die Filtration oder durch das Abseihen durch Spitzbeutel von Flanell oder Leinwand. Unterlässt man das Klären der Lösung, so enthält das fertige Extract viele Substanzen, die sich in Wasser nicht mehr lösen, und beim Verdunsten legen sich die suspendirten Theile an die Wandungen des Abrauchgefässes an und veranlassen, wenn man auf freiem Feuer zu arbeiten genöthigt ist, ein Brenzlichtwerden des Extractes.

Verdampfung.

Eine zweite Operation, welche nach Gewinnung des Pflanzenauszuges vorzunehmen ist, besteht in der Verdunstung des Lösungsmittels, dieses soll rasch, bei mässiger Wärme und wo möglich unter Abschluss der Luft geschehen. Die Vorschläge zur Förderung der Verdunstung sind sehr viele, die meisten aber so zweckwidrig, dass sie sich nie einer praktischen Ausführung rühmen konnten. Wer über ein Dampfbad verfügen kann, wird immer dieses zum Garmachen seiner Extracte verwenden, er kommt damit am schnellsten zum Ziele und erhält ein durch den Einfluss der Hitze am wenigsten verändertes Product. Nur einige narcotische Extracte vertragen selbst die Temperatur des Dampfbades nicht, sie werden braun, unansehnlich und müssen daher im Wasserbade verdunstet werden. Auf offenem Feuer können die wässerigen Pflanzenauszüge nur bis zu einem bestimmten Grade ohne Gefahr des Anbrennens ein-

Cautelen.

gedampft werden. Um den Zutritt der Luft abzuhalten, ist es das Einfachste, die wässerige Flüssigkeit im wallenden Sieden zu erhalten, wobei die aufsteigenden Dämpfe einen Schutz vor dem Zutritt der Luft gewähren; bereits stärker eingedickte Flüssigkeiten dampft man in flachen Gefässen unter beständigem Rühren ein, um wenigstens durch möglichste Verkürzung der Operation den Einfluss der Luft zu beschränken. Auszüge, welche aus Pflanzentheilen gewonnen werden, die ätherische Oele enthalten, dürfen nicht durch Einkochen auf freiem Feuer zur Extractconsistenz gebracht werden, da durch die aus der ganzen Flüssigkeitsmasse aufsteigenden Dämpfe auch die flüchtigen ätherischen Oele, ungeachtet ihres höheren Siedepunktes, mit verflüchtiget würden; man muss solche Lösungen in der Weise verdampfen, dass nur von der Oberfläche weg die Wasserdünste sich entwickeln; man nimmt daher das Eindampfen auf dem Wasser- oder Dampfbade vor und verhindert durch stetes Rühren das Eintreten des Siedens.

Consistenzgrade. Die Verdunstung wird bei den Extracten bis zu einem verschiedenen Grade fortgesetzt. Die gewöhnlichste Consistenz, die man den Extracten giebt, ist die eines dicken Honigs, einige Extracte erhalten blos die Consistenz eines dünnflüssigen Syrups, man nennt diese Extracte flüssige oder Dicksäfte, Mellagines; in neuerer Zeit hat man angefangen, trockene Extracte in grösserer Zahl darzustellen. In manchen Pharmacopöen werden mehrere Grade der Extractconsistenz unterschieden, Extracte des ersten Grades haben die Consistenz eines steifen Honigs, die des zweiten Grades fliessen nicht mehr in Tropfen, sondern ziehen sich in Fäden und sind musartig; die des dritten Grades haben Pillenconsistenz; die des vierten lassen sich pulvern.

Veränderungen a. während der Verdampfung, Bei dem Eindampfen der Pflanzenauszüge treten eigenthümliche Veränderungen in den aufgelösten Stoffen ein, die eine nähere Erörterung verdienen. Alle Pflanzenauszüge bilden während des Verdunstens unter stets dunklerer Färbung Bodensätze, welche die Ursache sind, dass ein Extract in seinem eigenen Lösungsmittel sich nicht mehr vollständig auflöst, sondern einen dunkelgefärbten pulverförmigen Körper zurücklässt. Diese Erscheinung wiederholt sich, wenn man die neue Lösung eindampft und den Rückstand wieder auflöst. Die wässerigen Extracte insbesondere unterliegen dieser Veränderung und scheiden stets zersetzte in Wasser unlösliche oder

Apothema. schwer lösliche Theile ab, die Berzelius mit dem Namen Apothema bezeichnete; nach Eigenschaft und Zusammensetzung stimmt

dieser Extractabsatz mit den — freilich auch nicht näher gekannten — Huminkörpern überein. Gerbstoffreiche Pflanzenauszüge unterliegen gleichfalls diesen bezeichneten Umwandlungen und zwar viel schneller als diejenigen, welche mit Weingeist bereitet und reich an harzigen Bestandtheilen sind. Die Bildung dieser Absätze scheint in einer Art von Verwesung ihren Grund zu haben und dem Einflusse der Luft viel mehr als der Einwirkung der Wärme zuzuschreiben sein. Saussure hat gezeigt, dass bei Bildung dieser Absätze Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure entwickelt werde. Welche Stoffe die Materialien zur Bildung des Apothemas liefern, lässt sich nicht immer nachweisen; in früherer Zeit glaubte man, allen Pflanzen komme ein eigener gemeinschaftlicher Extractivstoff zu, und dieser sei es, welcher in Folge der Oxydation den Bodensatz bilde. Alle Verhältnisse deuten aber darauf hin, dass nicht ein, sondern mehrere Bestandtheile der Lösung eine Zersetzung erfahren, und dass nicht bloss die unwirksamen, sondern vorzüglich auch die wirksamen Bestandtheile derselben unterliegen, denn die Erfahrung lehrt, dass gerade die letzteren die leichter zersetzbaren sind und dass ein Extract um so unwirksamer ist, je weiter eine solche Zersetzung in demselben vor sich gegangen ist.

b. während der Aufbewahrung.

Die schon während der Bereitung eingetretene Zersetzung einzelner Bestandtheile des Extractes setzt sich auch während dessen Aufbewahrung, wiewol in ungleich geringeren Graden fort, am meisten in den flüssigen Extracten. Dieser Umwandlungsprocess wird dadurch begünstiget, dass manche Extracte sehr hygroscopische Körper sind, Feuchtigkeit anziehen, zerfliessen und dadurch den Eintritt von jenen Processen, die der Chemiker Verwesung und Fäulniss nennt, sehr befördern. Weiche Extracte bleiben nie das, was sie gleich nach der Bereitung sind, je dichter ihre Consistenz ist, desto besser widerstehen sie der Zersetzung. Häufig pflegt man zur Conservirung der Extracte verschiedene Kunstgriffe in Anwendung zu bringen, so befeuchten namentlich die englischen Pharmaceuten die Oberfläche der Extracte mit Alcohol, um die Schimmelbildung zu verhüten, wirksamer schützt Gulielmo seine Extracte durch eine Schichte von Zuckerpulver, welche eine vor dem Zutritt der Luft schützende Kruste bildet. Mit allen diesen Hilfsmitteln ist aber nicht viel geholfen, denn da nach jedesmaligem Bedarfe die oberen Schichten abgenommen werden, so bringt man nach und nach so viel Zusätze zum Extracte, dass dadurch allein schon in dem relativen Ver-

hältnisse der einzelnen Bestandtheile wesentlichere Aenderungen verursacht werden, als sie die Einwirkung der Luft bewirkt.

Chemische Kriterien für die Güte.

Es gibt keine chemischen Reactionen, durch welche man die Zusammensetzung und Güte eines jeden Extractes zu controliren im Stande wäre, nur einzelne chemisch genau characterisirte Verbindungen lassen sich in einigen nachweisen, manche Extracte dagegen zeigen sich gegen alle Reactionsmittel völlig indifferent und entziehen sich somit jeder chemischen Prüfung.

Gut bereitete Extracte müssen in hohem Grade den Geruch und Geschmack der Pflanze haben, von welcher sie stammen und keinen brenzlichten oder fremdartigen Beigeruch besitzen, sie sollen grün oder dunkelbraun, nie schwarz aussehen, beim Auflösen in ihren Lösungsmitteln keinen pulverigen Niederschlag (von absichtlich beigemengtem Pflanzenpulver) zurücklassen. Ein blanker Eisenstab darf nach 12—24stündigem Liegen in dem mit Essigsäure angesäuerten Extracte mit keinen Kupferflecken bedeckt werden.

Extractmengen.

Die Bestimmung der Extractmengen, welche aus den Pflanzen unter den verschiedenen Verfahrungsarten erhalten werden, ist nicht blos für den Apotheker in öconomischer Beziehung von Interesse, sondern erscheint auch in ärztlicher Beziehung von Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, die arzeneiliche Wirkung eines Extractes mit der therapeutischen Wirkung anderer aus derselben Pflanze bereiteten Arzneiformen in Parallele zu stellen. Strenge genommen lässt sich die Extractausbeute nicht durch eine unwandelbare Ziffer feststellen, weil ein und dieselbe Pflanze sowol nach Verschiedenheit ihres Standortes, des Klimas u. s. w., als auch nach den verschiedenen Vegetationsperioden und den verschiedenen Ernten nicht dieselben Bestandtheile in denselben Mengenverhältnissen enthalten kann. Bestimmt man daher die Ausbeuten in der Weise, dass man die Quantität der angewandten Vegetabilien und dann die aus dieser Quantität erhaltene Extractmenge ermittelt, so haben die aufgefundenen Ziffern nur einen annähernden Werth; denn abgesehen von den bereits angeführten Einflüssen, welche die Menge der löslichen Bestandtheile modificiren, fällt auch die Beschaffenheit des Vegetabils selbst, dessen Grad von Trockenheit u. dgl. bestimmend in die Wagschale. Binder hat durch eine Reihe von mühsamen Versuchen den Extractgehalt nach anderen zuverlässigeren Anhaltspunkten festzustellen gesucht. Er bestimmt das Gewicht der Vegetabilien und bereitet durch Infusion oder Decoction Auszüge in der Weise, dass ihre Quantität fünf Mal so gross ist, als

das Gewicht der angewandten Substanz. Er ermittelt das spec. Gew. des Auszuges bei 17·5° C. bis auf drei Decimalstellen; nach den Resultaten seiner Versuche drücken die zwei letzten Decimalstellen die Procente an Extract aus. Er entwarf eine Tabelle, welche das spec. Gew. der Auszüge von allen möglichen Concentrationsgraden und daneben die Extractausbeute angibt, welche von 100 Theilen des Pflanzenauszuges von beistehendem spec. Gew. erhalten wird. Da es jedenfalls wünschenswerth wäre, dass auch in dieser Richtung mehere Arbeiten vorgenommen würden, möge diese Tabelle hier ihre Stelle finden.

Spec. Gewicht.	Extract.	Spec. Gewicht.	Extract.	Spec. Gewicht.	Extract.	Spec. Gewicht.	Extract.	Spec. Gewicht.	Extract.
1·001	0·25	1·021	5·25	1·041	10·25	1 061	15·25	1·081	20·25
1·002	0 50	1·022	5·50	1·042	10·50	1·062	15·50	1·082	20.50
1·003	0·75	1·023	5·75	1·043	10·75	1·063	15·75	1·083	20·75
1·004	1·00	1·024	6·00	1·044	11·00	1·064	16·00	1·084	21·00
1·005	1·25	1·025	6·25	1·045	11·25	1·065	16·25	1·085	21·25
1·006	1·50	1·026	6·50	1·046	11·50	1·066	16·50	1·086	21·50
1·007	1·75	1·027	6·75	1·047	11·75	1·067	16·75	1·087	21·75
1·008	2·00	1·028	7·00	1·048	12·00	1·068	17·00	1·088	22·00
1·009	2·25	1·029	7·25	1·049	12·25	1 069	17·25	1·089	22·25
1·010	2·50	1·030	7·50	1·050	12·50	1·070	17·50	1·090	22·50
1·011	2·75	1·031	7·75	1·051	12·75	1·071	17·75	1·091	22·75
1·012	3·00	1·032	8·00	1·052	13·00	1·072	18·00	1·092	23·00
1·013	3·25	1·033	8·25	1·053	13·25	1·073	18·25	1·093	23·25
1·014	3·50	1·034	8·50	1·054	13·50	1·074	18·50	1·094	23·50
1·015	3·75	1·035	8·75	1·055	13·75	1·075	18·75	1·095	23·75
1·016	4·00	1·036	9·00	1·056	14·00	1·076	19·00	1·096	24·00
1·017	4·25	1·037	9·25	1·057	14·25	1·077	19·25	1·097	24·25
1·018	4·50	1·038	9·50	1·058	14·50	1·078	19·50	1·098	24·50
1·019	4·75	1·039	9·75	1·059	14·75	1·079	19·75	1·099	24·75
1·020	5·00	1·040	10·00	1·060	15·00	1·080	20·00	1·100	25·00

Die verschiedenen Ausbeuten an Extract werden bei den einzelnen Extracten angegeben werden.

222. Extractum Absynthii.

Wermuthextract.

℞

Getrocknetes und zerschnittenes Wermuthkraut *zwei Pfund.*

Teige es in einem Kolben, oder in der Destillirblase mit

Rectificirtem Weingeist . . . . . *vier Pfund*

durch 12 Stunden ein. Dann giesse hinzu

Gemeines Wasser . . . . . *vier Pfund*

und digerire 24 Stunden lang im Wasserbade. Hierauf presse aus und giesse auf den Rückstand ein Gemisch von . . . . . *je zwei Pfund*

Gemeinem Wasser und
Rectificirtem Weingeist.

Nach einer wiederholten 24stündigen Digestion presse scharf aus, mische die erhaltenen durch Absetzen geklärten und filtrirten Flüssigkeiten zusammen und destillire aus dem Wasserbade den Weingeist ab.

Hierauf verdunste den Rückstand im Wasserbade bis zur Consistenz eines steiferen Extractes.

Nach der vorigen österreichischen, sowie nach den Vorschriften der meisten Pharmacopöen, welche dieses Extract aufgenommen haben, wird das Wermuthextract blos durch Infusion mit heissem Wasser oder nach den Bestimmungen der bairischen, hannoveranischen und badischen Pharmacopöe durch Kochen mit Wasser bereitet.

Erläuterungen. Die neue Pharmacopöe bestimmt, dass das getrocknete Wermuthkraut zuerst mit Weingeist für sich und dann unter Zusatz von Wasser macerirt werde. Im Wermuth sind harzige Substanzen, ein indifferenter in Wasser sehr schwer löslicher Bitterstoff und ein ätherisches Oel enthalten. Ohne Zweifel sind diese Stoffe im Weingeist leichter als im Wasser löslich und daher ersterer als Extractionsmittel ganz geeignet; die 12stündige Maceration genügt, um diese Stoffe aufzunehmen. Die Behandlung der Pflanze mit Weingeist bietet nebstbei noch den Vortheil, dass die eiweissartigen Bestandtheile und der Pflanzenschleim in den coagulirten Zustand übergeführt, und somit aus dem Bereich des Lösungsmittels geschafft werden. Statt der 24stündigen Digestion nach dem Zusatz von Wasser, dürfte eine 12stündige auch ausreichen, und wenn man die Arbeit im Verdrängungsapparat vornimmt, so liesse sich auch diese Zeit noch verkürzen.

Der Wasserzusatz fällt die durch Weingeist aufgelösten Bestandtheile nicht, wohl aber wird durch die lange Digestion von den coagulirten Stoffen ein Theil in die Lösung gebracht. Die zweite Extraction mit Wasser und Weingeist kann noch mehr abgekürzt werden, denn was sich nach 36stündiger Digestion durch eine weingeistige Flüssigkeit aus dem Wermuthkraute nicht ausziehen lässt, wird auch bei einer erneuerten Extraction nicht erheblich gelöst werden; was aber gelöst ist und nur an dem Kraute adhaerirt, lässt sich schon nach ein- oder zweistündiger Digestion, besonders beim nachfolgenden Auspressen wegbringen. Offenbar lagen diesen Bestimmungen die Erfahrungen zu Grunde, welche bei der Bereitung des wässerigen Extractes gemacht wurden. Durch Wasser lässt sich das Wermuthkraut mit 2 Infusionen nicht erschöpfen, und das damit ausgezogene Kraut gibt beim Destilliren noch erhebliche Mengen ätherisches Oel. Durch die Anwendung von Weingeist und insbesondere durch die 12stündige Maceration mit demselben, ändert sich aber die Sachlage, und da ein wirksames Lösungsmittel benützt wird, so ist auch die Extraction eine raschere sowohl als eine vollständigere.

Das nach der österreichischen Pharmacopöe bereitete Extract wird sowohl wegen seines grösseren Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen, als auch wegen seiner geringeren Zersetzbarkeit während der Aufbewahrung sich wirksamer als die wässerigen Wermuthextracte der übrigen Pharmacopöen erweisen. Die Extractausbeute beträgt per Civilpfund $3\frac{1}{2}$—4 Unzen.

---

† 223. Extractum Aconiti.

Eisenhutextract.

℞

Frisches Eisenhutkraut . . . . . , *zwei Pfund.*

Zerquetsche es im steinernen Mörser und giesse hierauf

Rectificirten Weingeist . . . . . *zwei Pfund*

hinzu. Nach 24stündiger Digestion presse aus.

Die filtrirte Flüssigkeit werde im Wasserbade durch Destillation vom Weingeist befreit, der Rückstand im Wasserbade bei sehr gelinder Wärme unter beständigem Umrühren zur Trockene verdampft.

Es werde in sehr gut verschlossenem Glase bewahrt.

Allgemeine Erläuterungen.

Diese für alle sogenannten narkotischen Extracte geltende Bereitungsvorschrift empfiehlt sich durch ihre Einfachheit und Zweckmässigkeit, man könnte ihr höchstens vorwerfen, dass nicht der ausgepresste frische Pflanzensaft für sich zuerst bis nahe zum Sieden erhitzt wird, um von vornherein das Pflanzeneiweiss und das Chlorophyle, welche als leicht zersetzbare Substanzen der Haltbarkeit des Extractes Eintrag thun, wegzuschaffen. Indess wird beim obigen Verfahren das Pflanzeneiweiss mit den gummigen und schleimigen Bestandtheilen ohnehin durch den Weingeist abgeschieden, und somit ausser Wirksamkeit gesetzt, es könnte sonach nur beanständet werden, dass man das Chlorophyll nicht gleichfalls weggeschafft hat. Der Nachtheil indess, welchen das Chlorophyll dem Extracte bringt, ist jedenfalls nicht grösser als der, welcher durch das Kochen des Saftes behufs der Coagulation des Eiweisses verursacht wird. Die in den narkotischen Pflanzensäften enthaltenen Alkaloide vertragen nämlich kaum die Temperatur des siedenden Wassers, ohne eine Zersetzung zu erleiden; es ist also nicht viel gewonnen, wenn man, um die Zersetzung, welche etwa das Chlorophyll im Extracte veranlassen könnte, zu verhüten, eine Operation vornimmt, welche gleichfalls eine partielle Zersetzung der wirksamen Bestandtheile des Pflanzensaftes im Gefolge hat; überdies wird bei obiger Behandlung auch das Chlorophyll nur in geringer Menge gelöst, denn der angewandte 80procentige Weingeist wird durch den Pflanzensaft so verdünnt, dass er einerseits zur Auflösung der gummigen Bestandtheile zu stark, dagegen zur Lösung des Chlorophylls schon zu schwach wird.

Chemische Bestandtheile.

Die Blätter der officinellen Aconitumarten enthalten nebst den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen äpfelsauren, citronensauren, weinsauren Kalk, Weinsäure, Aconitsäure, Aconitin und flüchtige Substanzen. Das Aconitin ist der wirksamste arzeneiliche Bestandtheil auf dessen Gewinnung bei der Extractbereitung vorzüglich Bedacht zu nehmen ist. Im isolirten Zustande dargestellt, ist das Aconitin eine körnig krystallinische Masse, geruchlos, von bitterem scharfen Geschmack, es ist luftbeständig, schmilzt leicht, ohne sich zu verflüchtigen, liefert beim stärkeren Erhitzen ammoniakalische Zersetzungsprodukte; es soll in 50 Theilen heissem und 150 Theilen kaltem Wasser löslich sein. Zufolge dieser Eigenschaften und mit Rücksicht auf die übrigen im Kraute enthaltenen Bestandtheile könnte das Aconitumextract auch mittelst Wasser bereitet werden. Die frühere österreichische, sowie die griechische, hannoveranische, bairische,

kurhessische, londoner und nordamerikanische Pharmacopöe haben wässerige oder geradezu nur aus dem Safte der Pflanze ohne Zuziehung eines Lösungsmittels bereitete Extracte, und zwar schaffen einige zuerst durch Aufkochen und Coliren die gerinnbaren Theile ab, die anderen (londoner, kurhessische, schleswig-holsteinische) lassen die Faeces bei dem Extracte. Die meisten übrigen Pharmacopöen schreiben alcoholische Extracte vor, welche durch bessere Haltbarkeit und, da die gummigen und schleimigen Theile entfernt sind, durch einen relativ grösseren Gehalt an wirksamen Bestandtheilen sich auszeichnen. Die Vorschriften der edinburger und badischen Pharmacopöe stimmen mit der österreichischen im Wesentlichsten überein, nach den Bestimmungen der meisten andern Pharmacopöen werden zuerst wässerige Auszüge bereitet, die erhaltenen Flüssigkeiten eingedampft, mit Weingeist vermischt, um das Eiweiss und den Pflanzenschleim auszufällen, endlich die weingeistigen Lösungen verdampft. Die französische Pharmacopöe hat 3 Aconitextracte, ein Extr. Aconiti cum fecula, eines ex herba siccata und ein Extr. spirituosum. Die preussische Pharmacopöe bereitet dieses, so wie das Extr. Conii und Hyoscyami in trockener Form dadurch, dass es zu einer Unze des eingedickten Extractes, 6 Drachmen Süssholzpulver mischen und das Gemenge bei 32—40° R. trocknen lässt; man setzt zur getrockneten Masse noch so viel Süssholzpulver zu, dass geradeauf 2 Unzen Pulver erhalten werden, es soll in 1 Theil dieses Gemisches $^1/_2$ Theil narcotisches Extract enthalten sein. Milchzucker, der früher zu demselben Zweck vorgeschrieben war, macht die Extracte hygroscopisch, so dass sie sehr bald feucht werden. Man hat auch ausgetrocknete Kartoffelfasern zu demselben Zwecke empfohlen, offenbar nur um auch ein Wort in dieser Angelegenheit mitzureden. Bei zweckmässigem Abdampfen und nachfolgendem Austrocknen der Extracte in flachen Gefässen lässt sich auch ohne Dazwischenkunft eines anderen indifferenten Mittels ein trockenes Pulver erhalten und bei sorgfältiger Verschliessung auch bewahren.

Präparate der verschiedenen Pharmacopöen.

Die Ausbeute an Extract beträgt für das Pfund frisches Kraut nach Dorvault $^2/_3$ Unzen Extract von Pillenconsistenz, nach Beck bei Befolgung der Vorschrift der würtembergischen Pharmacopöe $^1/_2$ Unze 33 Gran, nach der Vorschrift der Hamburger Pharmacopöe bereitet $2^2/_3$ Unzen. Blei erhielt aus 2 Pfund blühendem frischgetrocknetem Kraute 11·9 und von dem im Jahre 1842 gesammelten Kraute nur 6 Unzen gewöhnliches Extract. Schlikum bekam aus 9 Pfund frischem Kraut

Ausbeute.

13—14 Unzen Extr. alcoholico aquosum. Der Unterschied zwischen dem Extracte von Pillenconsistenz und dem trockenen beträgt $^1/_8$—$^1/_{12}$ im Gewichte.

224. Extractum Acori.

Calmusextract.

(Extractum Calami aromatici.)

Wird aus der Calmuswurzel wie das Wermuthextract bereitet.

Dieses Extract ist nach den übereinstimmenden Vorschriften aller Pharmacopöen ein alcoholico aquosum. Die Calmuswurzel enthält ätherisches Oel und zwar die äussere Rinde 1%, die ganze Wurzel dagegen nur $^1/_{10}$ %; weitere Bestandtheile sind ein Weichharz, ein Bitterstoff, Stärke etc. Die Ausbeute beträgt nach Beck 3 Unzen per Pfund.

† 225. Extractum Aloës.

Aloeextract.

℞

Gepulverte Aloe . . . . . *vier Pfund.*

Destillirtes Wasser . . . . . *ein Pfund.*

Macerire einige Tage lang unter öfterem Aufrühren, hierauf dampfe die durch Absetzen geklärte und durchgeseihte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene ab.

Die Aloe enthält (vergl. p. 151) Aloeharz und Aloebitter, letzteres ist in Wasser löslich, ersteres in einer wässerigen concentrirten Lösung des Aloebitter; es darf daher, um in das Extract nur das Aloebitter aufzunehmen, die zum Ausziehen verwendete Wassermenge nicht zu klein sein. Man kann die Arbeit verkürzen, wenn man die Aloe mit kochendem Wasser behandelt und dann erkalten lässt; das mitgelöste Aloeharz scheidet sich beim Abkühlen wieder aus. Die Bereitungsvorschrift stimmt mit der in Deutschland allgemein üblichen überein, die ausserdeutschen Pharmacopöen bereiten kein trockenes, sondern ein Extract von Terpentin oder Pillencon-

sistenz. Die Ausbeute schwankt je nach der Güte der Aloe zwischen 6 und 8 Unzen per Pfund. Es ist rothbraun, riecht eigenthümlich nach Aloe, schmeckt sehr bitter, gibt zerrieben ein gelbes Pulver, löst sich vollständig im Wasser und wird dadurch von der Aloe selbst unterschieden.

---

226. Extractum amaricans compositum.

Zusammengesetztes Bitterextract.

℞

Cichorien-Extract
Bitterklee-Extract
Cardobenedikt-Extract } *von jedem gleiche Theile.*
Tausendguldenkraut-Extract
Rhabarber-Extract

Mische sie.

In der russischen Pharmacopöe erscheint eine ähnliche Composition aus Gentiana Trifolium fibrini und Absynthium.

---

227. Extractum Angelicae.

Engelwurzelextract.

Wird aus der getrockneten Engelwurzel, wie das Wermuthextract bereitet.

Das Angelicaextract wird überall im Wesentlichen auf gleiche Weise dargestellt. Die Bestandtheile der Wurzel, welche auch in das Extract übergehen, sind Zucker in grosser Menge, Gerbstoff, Aepfelsäure, Valeriansäure, Angelicasäure, Bitterstoff, ätherisches Oel und harzartige Substanzen. Die Ausbeute beträgt auf das Pfund zwischen 4 und 5 Unzen.

---

228. Extractum Arnicae florum.

Extract aus den Arnicablüthen.

Wird aus den getrockneten Arnicablüthen wie das Wermuthextract bereitet.

Die Arnicablüthen enthalten ein festes Harz, eine in Wasser und Weingeist lösliche, scharf und bitter schmeckende Substanz, Gerbsäure, ein flüchtiges Oel, eine bei Luftzutritt durch Alkalien grün werdende Materie, kein Strychnin, wie Thomson angibt; die von Chevalier und Lassaigne aufgefundene organische Base — Arnicin — ist weder in ihren Eigenschaften, noch nach ihrer Zusammensetzung bekannt. Es frägt sich, ob es ein Arnicin gibt. Nach der früheren Pharmacopöe wurde das Arnicaextract nicht aus den Blüthen, sondern aus der Wurzel durch Auskochen mit Wasser bereitet. Ein Extract aus den Blüthen bereiten gleichfalls mit wässerigem Weingeiste die bairische, griechische und französische Pharmacopöe. Die Ausbeute wird auf 4—6 Unzen per Pfund angegeben.

---

229. Extractum Arnicae radicis.

Extract aus der Arnicawurzel.

Wird aus der getrockneten Arnicawurzel, wie das Wermuthextract dargestellt.

Auch die Arnicawurzel enthält flüchtiges Oel, ein scharfes Harz, Gerbstoff und Gallussäure. Die von dem Kliniker gemachte Erfahrung über die abweichenden Wirkungen der Arnicablüthen und Wurzel, kann bei der ungenügenden Kenntniss der näheren Bestandtheile dieser beiden Pflanzentheile vom Chemiker nicht aufgeklärt werden. Extracta alcoholico aquosa aus der Wurzel bereiten: die badische, schleswig-holsteinische, sächsische, russische und hamburgische Pharmacopöe, letztere gibt die Extractmenge auf 6, Dorvault auf 6·4 Unzen an. Die Ausbeute des wässerigen Extractes beträgt nach letzterem 3·2 Unzen per Pfund.

---

†. 230. Extractum Belladonnae.

Tollkirschenextract.

Wird aus den frischen Belladonnablättern, wie das Aconitextract bereitet und ebenso auch aufbewahrt.

Bestandtheile des Belladonnakrautes, welche auch in dem ausgepressten Safte sich finden und in dem Extracte vorkommen, sind Atropin, Pseudotoxin, wachs- und harzartige Stoffe, bitterer Extractivstoff, essigsaure, äpfelsaure, kleesaure Salze; in einem 1 Jahr alten Extracte fand Schmidt auch Asparagin. Bei der Bereitung dieses Extractes ist besondere Sorgfalt zu verwenden und die ganze Operation rasch zu beenden, denn selbst das reine Atropin wird in seiner wässerigen Lösung an der Luft bald verändert, verliert seine Krystallisirbarkeit und verwandelt sich in eine amorphe gelbe Masse von widerlichem Geruch, auch die weingeistige Lösung entwickelt beim Verdampfen an der Luft, besonders beim Trockenwerden denselben widerlichen Geruch. Diese rasche Zersetzbarkeit des Atropins dürfte auch Ursache sein, dass man in dem Belladonnaextracte und im Kraute so wenig Atropin aufgefunden hat; so erhielt Rabourdin nur $^1/_{20}$ % aus dem Extracte und Mein $^1/_5$ % aus den Blättern. Die Bereitung eines weingeistigen Extractes rechtfertigt sich dadurch, dass das wässerige noch rascher dem Verderben unterliegt. Die frühere Pharmacopöe bereitete das Extract aus dem Pflanzensafte nach der Störkischen Vorschrift. Die übrigen Pharmacopöen stellen dieses Extract insgesammt nach der Vorschrift dar, die sie für das Extractum Aconiti geben. Die Ausbeute gibt Beck für das nach der Vorschrift der würtembergischen Pharmacopöe bereitete Extract auf 2 Unzen 37 Gran per Pfund, Dorvault für das aus dem Safte dargestellte Extract auf 2 % vom frischen Kraute an. Gieseke erhielt aus 100 Theilen frischem Kraut 3·66 Theile Extract. Nach der Hamburger Pharmacopöe werden 4 Unzen aus dem Pfunde erhalten.

---

231. Extractum Calendulae.

Ringelblumenextract.

Wird aus dem getrockneten blühenden Ringelblumenkraute wie das Wermuthextract dargestellt.

Chemische Bestandtheile des blühenden Ringelblumenkrautes sind ein eigenthümlicher Bitterstoff, wenig ätherisches Oel, eine dem Pflanzenschleim ähnliche, aber weniger leicht im Wasser als im Weingeist lösliche Substanz, die man Calendulin genannt hat, Harz, Gummi etc. nebst erheblichen Mengen von Kalisalzen. Ein Extractum spirituosum bereitet die badische, ein Extr. aquosum die hessische und hamburgische Pharmacopöe; im wässerigen Extracte finden sich häufig Salpeterkrystalle, welche auch im frischen Kraute vorkommen.

---

232. Extractum Cardui benedicti.

Cardobenediktextract.

℞

Getrocknete und zerschnittene Cardobenediktblätter *zwei Pfund*

sollen mit

heissem gemeinem Wasser . . . . . *zwölf Pfund*

im Extractionsfasse zwei Stunden stehen, öfter umgerührt und dann sehr gut ausgepresst werden.

Die erhaltene Flüssigkeit wird aufgekocht, durch Absetzen über die Nacht geklärt durch ein Tuch geseiht und hernach im Wasserbade bis zur Consistenz eines steiferen Extractes eingedampft.

Allgemeine Erläuterungen.

Diese Vorschrift gibt die Norm zur Bereitung der wässerigen Extracte, welche wie ersichtlich nicht durch Auskochen, sondern durch heisse Infusion bereitet werden. Abweichend von den gewöhnlichen Vorschriften ist die kurze Extractionszeit von 2 Stunden, während sie gewöhnlich auf 12—36 Stunden ausgedehnt wird und das blos einmalige Extrahiren mit Wasser, wo gewöhnlich noch eine zweite Extraction mit einer allerdings etwas geringeren Menge Wasser, als bei der ersten Extraction vorgenommen wird. Dieses Verfahren bringt wohl der Güte des Präparates keinen Abbruch, aber beschränkt die Ausbeute. Es muss das Kraut, nachdem es mit dem siedenden Wasser übergossen wurde, gut abgestampft werden, damit ein völliges Durchdringen der Flüssigkeit in die Substanz des Blattes möglich wird. Je mehr die Substanz zerkleinert ist, desto vollständiger wird sie schon beim ersten Auszuge erschöpft. Die Extraction kann in einem Verdrängungsapparate, der eine Beschwerung zulässt, oder besser in einem Pressfasse vorgenommen werden. Die Anwendung des heissen Wassers ist für das Extr. Cardui benedicti nur in so ferne

von einiger Bedeutung, als dadurch das trockene Kraut schneller erweicht wird, hinsichtlich der Lösbarkeit der Bestandtheile selbst könnte auch kaltes Wasser verwendet werden. Von mehr Wichtigkeit ist die Vorschrift, dass der erhaltene Pflanzenauszug zuerst aufgekocht und dann zum Klären bei Seite gesetzt werden soll. Nur dadurch gelingt es, haltbare Extracte darzustellen, weil die eiweissartigen Substanzen durch Coagulation entfernt werden. Beim Cardobenediktextract scheiden sich häufig Salze während des Eindampfens ab, welche der Lösbarkeit des fertigen Extractes Eintrag thun. Um diese Salze, schwefelsaures Kali, Gyps, Salpeter u. s. w. zu beseitigen, empfehlen Viele das eingedickte Extract nochmal in Wasser zu lösen und, nachdem die Erdsalze sich abgesetzt haben, abermals einzudampfen.

Vorwaltende Bestandtheile des Krautes und in so ferne auch des Extractes sind ein bitterer Extractivstoff, Centaurin genannt, fettes Oel, Gummi, Weichharz, Schleimzucker und viel schwefelsaure Salze. Die Extractausbeute beträgt 4—5 Unzen und darüber.

233. Extractum Cascarillae.

Cascarillenextract.

Werde aus der grob gepulverten Cascarillarinde wie das Wermuthextract bereitet.

Die meisten Pharmacopöen bereiten ein wässeriges Extract, die würtembergische, badische und russische ein spirituöses, letzteres muss im Vergleich zum ersteren bedeutend wirksamer sein, da die Cascarillarinde besonders ätherisches Oel und harzige Bestandtheile enthält, die durch Wasser nicht so gut ausgezogen werden. Die Extractausbeute beträgt nach Beck 1 Unze und nahezu 5 Drachmen, nach der Hamburger Pharmacopöe 4 Unzen, nach Zeller $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{6}$ Unzen.

234. Extractum Centaurei minoris.

Tausendguldenkrautextract.

Werde aus dem trocknen und blühenden Tausendguldenkraute wie das Cardobenediktextract bereitet.

Ausbeute $3\frac{1}{2}$—4 Unzen und darüber.

235. Extractum Chamomillae.

Chamillenextract.

Werde aus den Blüthen der gemeinen Chamille wie das Wermuthextract bereitet.

Das Chamillenextract wird fast allgemein als wässeriges Extract nach den in den Pharmacopöen für das Wermuthextract gegebenen Vorschriften dargestellt. Die chemischen Bestandtheile der Chamillen rechtfertigen die Bereitung eines Extr. alcoholico aquosum, es findet sich in den Blüthen ein Bitterstoff, ätherisches Oel, Harz. Das wässerige Extract enthält oft Salpeterkrystalle. Die Ausbeute beträgt $3\frac{1}{2}$—5 Unzen.

---

236. Extractum Chelidonii majoris.

Schöllkrautextract.

Werde aus dem frischen Schöllkraute wie das Aconitextract bereitet und ebenso verwahrt.

Das blühende Schöllkraut enthält ein flüchtiges Princip, Harze, Chelidonsäure und drei basische Substanzen, das Chelerythrin, Chelidonin und Chelidoxanthin, ersteres ist mehr im Safte der Wurzel und Früchte, wenig im Kraute enthalten und giftig, das Chelidonin ist am meisten in der Wurzel zu finden, nicht giftig, das Chelidoxanthin findet sich in der Wurzel, dem Kraute und in der Blüthe. Nach der früheren Pharmacopöe wurde dieses Extract, wie alle narcotischen, aus dem Safte durch Eindampfen bereitet. Nach den Vorschriften der übrigen Pharmacopöen wird es nach der für das Extractum Aconiti gegebenen Norm dargestellt, das schleswig-holsteinische Extract wird aus Kraut und Wurzel bereitet. Die Ausbeute beträgt $\frac{1}{2}$—1 Unze per Pfund.

---

237. Extractum Chinae fuscae.

Chinaextract.

℞

Zerstossene braune Chinarinde . . . . . *ein Pfund.*

Siedend heisses Wasser . . . . . *zwölf Pfund.*

Lasse sie durch 24 Stunden erweichen, dann koche eine Stunde lang. Seihe durch, den Rückstand koche neuerdings zwei bis drei mal mit

Brunnenwasser . . . . . *zwölf Pfund*

aus.

Die zusammengemischten Flüssigkeiten lasse aufkochen, seihe sie durch ein Tuch und dampfe sie bis auf . . . . . *drei Pfund*

ab. Dann bringe sie im Wasserbade zur Trockene.

Bemerkungen.

Bei Bereitung des Chinaextractes handelt es sich darum, so viel wie möglich alle in der Chinarinde enthaltenen wirksamen Bestandtheile, also die Chinabasen sowohl als die arzneilich gleichfalls geschätzten Gerbstoffe, auszuziehen. Durch die 24stündige Maceration und das 3—4 mal wiederholte Auskochen dürften aus der Rinde alle ausziehbaren Theile in die Flüssigkeit übergeführt werden. Ein völliges Erschöpfen der Rinde lässt sich jedoch durch Wasser allein nicht bewirken, man gibt an, dass immer nur $^1/_4$ vom Gehalte der Chinarinden an Chinin ausziehbar sei, so dass der Rückstand noch zur Gewinnung des Chinins verwendet werden könnte. Lange erhielt aus 70 Pfund Chinarückstand 1 Drachme Cinchonin, 2 Drachmen schwefelsaures Chinin und $15^1/_2$ Unzen Chinoidin. Sehr zweckmässig schreibt die Pharmacopöe vor, dass die zusammengemengten Flüssigkeiten siedend heiss colirt werden. Unterlässt man diese Vorschrift so bleiben die wirksamsten Theile auf dem Seihetuch zurück. Bekanntlich ist ein gutes Chinadecoct beim Erkalten stets trübe, es handelt sich auch nicht darum, eine völlig klare Flüssigkeit zu erhalten, sondern blos die gröberen mechanischen Beimengungen zu beseitigen, darum muss auch das Coliren rasch ausgeführt werden, dass nicht etwa das Decoct auf dem Colatorium erkalte. Das letzte Eindampfen der Flüssigkeit muss in Porzellanschalen geschehen, da in Zinngefässen das Extract missfarbig wird. In vielen Pharmacopöen werden kalt und warm bereitete wässerige und spirituöse Chinaextracte und zwar aus der braunen sowohl als aus der gelben Chinarinde be-

reitet. Es scheint, dass dem ärztlichen Bedürfnisse mit einem Chinaextracte, welches, das Skelett der Rinde ausgenommen, sämmtliche Bestandtheile umfasst, völlig genügt wäre. Die Ausbeute an Extract beträgt $^1/_4$—$^1/_5$ vom Gewichte der China, geringer ist die Ausbeute bei der kalten Infusion, wo sie nur $1^1/_2$ Unze per Pfund beträgt. Die Huanucorinde gibt mehr Extract als die gelbe Chinarinde.

Zweckmässig ist die Vorschrift der Pharmacopöe, auch dieses Extract trocken darzustellen, da das feuchte dem Schimmeln sehr viel unterworfen ist, dieses gilt besonders für solche Extracte, welche aus einer bereits ausgezogenen Chinarinde dargestellt wurden. Das Chinaextract wird seines höheren Preises wegen mehr als andere adulterirt. Sehr häufig verwendet man die Rückstände von den Chinaabkochungen
Verfälschungen. und die bei der Bereitung des kalt bereiteten Extractes ausgezogene China. Der Geschmack eines solchen Präparates ist sehr schwach bitter, die Auflösung weniger trübe, die Farbe des Extractes nicht mehr hell chocoladebraun, sondern dunkler. Unterschiebungen von anderen Extracten, als vom Extract der Weiden-, Eichen- und Rosskastanienrinde erkennt man an dem mehr zusammenziehenden herben Geschmack, und an dem nicht Auftreten jener Reactionen die pag. 532 bei der Prüfung der Chinarinden angegeben wurden. Die Auflösung des Extractes der Rosskastanienrinde in Wasser schillert schön blau, ähnlich einer wässerigen schwefelsauren Chininlösung.

---

238. Extractum Cichorei.

Cichorienextract.

℞

Cichorienwurzel
Cichorienblätter } . . . . *von jedem gleiche Theile.*

Koche sie zweimal mit

gemeinem Wasser . . . . . *in genügender Menge.*

Die durch Sedimentiren gereinigten Abkochungen werden geklärt und bis auf . . . . . *den dritten Theil* eingedampft.

Man lässt sie über die Nacht an einem kühlen Orte stehen, damit sich neuerdings der Niederschlag absetzen könne, dann seiht man sie ab und dampft sie im Dampfbade bis zur Consistenz eines steiferen Extractes ein.

Von diesem Präparate wurde im Vergleich zum früheren blos der Consistenzgrad geändert.

In der Wurzel dieser Pflanze findet sich ein bitterer Milchsaft, Zucker, Inulin, Harz, Salmiak, Salpeter. Die Ausbeute beträgt ungefähr per Pfund 4 Unzen; nach Dorvault geben die trockenen Blätter 25 %, die Wurzeln 12 % Extract von Pillenconsistenz.

239. Extractum Cinae.

Wurmsaamenextract.

Extractum Santonici aethereum.

Werde aus dem Wurmsaamen wie das Aconitextract bereitet und aufbewahrt.

Das Wurmsaamenextract wird nach den Vorschriften der übrigen Pharmacopöen mit Aether bereitet. Die wichtigeren chemischen Bestandtheile des Wurmsaamens sind: Wachs, harzige Substanzen, extractive Bitterstoffe, flüchtiges Oel, Santonin, ein mit Basen verbindbarer Bitterstoff, den man als den Träger der arzeneilichen Wirkungen des Wurmsaamens ansieht und auch im isolirten Zustande als Arzneimittel verwendet (vergl. Santonin). Das Santonin ist im Aether nicht leichter löslich wie im Weingeist, die harzigen, sowie die anderen Bestandtheile des Wurmsaamens werden gleichfalls vom Weingeist aufgenommen, es liegt kein Grund vor, nach einem kostspieligeren Extractionsmittel zu greifen, das überdies die Operation viel umständlicher macht; das weingeistige Wurmsaamenextract wird sich vom ätherischen in seiner Zusammensetzung nicht erheblich unterscheiden. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe soll dieses Extract auf dieselbe Weise wie das Aconitextract dargestellt werden, dieses wird aber aus dem frischen Kraute bereitet und fordert eine andere Behandlungsweise als der trockene Saamen (unausgebildete Blüthenkopf). Offenbar wollte man nur andeuten, dass ein alkoholisches Extract darzustellen sei, und das Detail der Ausführung der Einsicht des Pharmaceuten überlassen. Die Extraction des Wurmsaamens mit Alcohol muss in der Wärme geschehen und für dieses Extract eignet sich vorzüglich Payens Extracteur (pag. 600) zur Darstellung. Das Wurmsaamenextract ist dunkelgrün, von sehr starkem durchdringendem Geruch und bitterlichem Geschmack, in Alcohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich, lässt sich aber mit Gummischleim sehr leicht vereinigen. Die mit Aether ausgezogenen Wurmsaamen geben mit

Wasser behandelt noch eine ansehnliche Menge Extract, das nur kurze Zeit in arzeneilichem Gebrauche stand. Bartels erhielt aus 1 Pfund Wurmsaamen 1½ Unzen spirituöses Extract. Mohr gibt die in seinem Aetherextractionsapparate erhaltenen Extractausbeuten auf 2½ Unzen per Pfund an. Dieselbe Ausbeute erhielt Beck.

240. Extractum Conii maculati.

Schierlingsextract.

Werde aus dem frischen Schierlingskraute wie das Aconitextract bereitet und aufbewahrt.

Die Beschaffenheit dieses Extractes unterliegt grossem Wechsel, zunächst lässt es sich kaum völlig trocken darstellen, in seiner Wirkung ist es sehr unzuverlässig, da der Gehalt des Coniins je nach der Einsammlungszeit der Pflanze wechselt; die grösste Menge soll es zur Zeit enthalten, wenn die Pflanze in voller Blüthe ist, dagegen soll der im Frühling aus den Blättern gepresste Saft keine merkliche giftige Wirkung zeigen. Unter dem Einflusse der Luft erleidet der wirksamste Bestandtheil dieser Pflanze — das Coniin — ähnlich seinen verwandten Alcaloiden eine baldige Zersetzung, es ist daher für die Bereitung dieses Extractes das bei dem Belladonnaextracte bereits erwähnte auch hier anwendbar. Christison erhielt aus 220 Gran Extract 5 Gran Coniin. Die Saamen enthalten mehr Coniin als die Blätter. Die frühere österreichische Pharmacopöe liess dieses Extract aus dem Pflanzensafte darstellen, die übrigen Pharmacopöen bereiten dasselbe nach ihren für die narcotischen Extracte aufgestellten und bei Extr. Aconiti bereits näher angegebenen Normen. Die schwedische Pharmacopöe bereitet aus dem trockenen Kraute ein spirituöses Extract. Die Ausbeute schwankt innerhalb weiter Grenzen. Beck erhält nach der würtembergischen Pharmacopöe 3 Unzen 47 Gran auf 1 Pfund Kraut, Gieseke führt an, dass 100 Theile Kraut 4·75 Extract liefern, nach Dorvault erhält man aus frischen Blättern 3, aus getrockneten Blättern mit Wasser ausgezogen 42 und mit wässerigem Weingeist bereitet 25 %. Blei erhielt aus 25 Pfund Kraut je nach verschiedenen Jahrgängen 17—26 Unzen. Nach Schlikum erhält man aus 1 Pfund 1¼ Unze, nach Zeller dagegen nur 5 Drachmen Extract. Die meisten Angaben über die Extractausbeute einigen sich dahin, dass ungefähr auf

1 Pfund Kraut 1 Unze Extract erhalten werde, und die Ausbeute eher darunter als darüber ausfalle.

241. Extractum Colombo.

Colomboextract.

Werde aus der Columbowurzel wie das Wermuthextract bereitet.

Soll zur Trockene eingedampft werden.

Die Columbowurzel enthält flüchtiges Oel, Columbin, Columbosäure, Berberin, viel Salpeter und Pflanzenschleim. Durch letzteren erlangt die Extractionsflüssigkeit eine so klebrige Beschaffenheit, dass sie sich nicht filtriren und nur schwer coliren lässt. Kohl empfiehlt zur Beseitigung dieses Uebelstandes, zu Schnee geschlagenes Eiweiss kalt in den Auszug zu mischen, dann aufzukochen, die Eiweisscoagula nehmen den Pflanzenschleim mit sich und geben eine ganz klare Lösung. Nach der sächsischen und kurhessischen Pharmacopöe wird das Colomboextract mit Wasser dargestellt; einige Pharmacopöen stellten damit im Gegensatz reine spirituöse Extracte dar. Die Ausbeute beträgt $3\frac{1}{2}$ Unzen nach der Hamburger Pharmacopöe, nach Beck $2\frac{3}{4}$ Unzen, nach Blei $1\frac{6}{10}$ Unzen (trockenes Extract) per Pfund, nach Dorvault geben 100 Theile Wurzel 16% wässeriges und 22% weingeistiges Extract von Pillenconsistenz. Mohr erhielt aus 16 Unzen 14 Drachmen trockenes Extract.

242. Extractum Cubebarum.

Cubebenextract.

Soll aus den gestossenen Cubeben wie das Aconitextract bereitet, aber nur zur Consistenz eines dünneren Extractes verdampft werden.

Dieses Präparat wird nach der badischen Pharmacopöe mit Aether dargestellt; da sowohl das Cubebin, als das Cubebenöl in Weingeist löslich ist und letzteres erst bei 150° siedet, so kann ganz gut auch Weingeist als Extractionsmittel dienen, nur muss derselbe

heiss angewendet werden; wenn anders das Verdunsten bei keiner die Siedhitze erreichenden Temperatur stattfindet, so hat man einen Verlust an ätherischem Oele nicht zu besorgen. Nach der schleswig-holsteinischen und hamburgischen Pharmacopöe wird zuerst das Cubebenpulver mit Wasser destillirt und das hierbei erhaltene Oel dem Extracte, wenn es zur Syrupconsistenz verdampft ist, zugesetzt. Die mit Wasser ausgezogenen Cubeben werden nach diesen Vorschriften mit Weingeist erschöpft und die eingedampften Flüssigkeiten zusammengemischt. Die Ausbeute beträgt per Pfund 7 Unzen, nach Dovault 15%, wenn wässeriger Alcohol verwendet und das Extract zur Pillenconsistenz gebracht ist. (Vergl. Cubebae.)

---

† 243. Extractum Digitalis.

Fingerhutextract.

Werde aus den frischen Blättern des rothen Fingerhutes, wie das Aconitumextract bereitet und ebenso bewahrt.

Harzige Substanzen, fettes Oel, bitter schmeckender Extractivstoff, Gallussäure, Digitalinsäure, Antirrhinsäure (?) und Digitalin (eine noch immer zweifelhafte Base) werden als die wesentlicheren Bestandtheile der Blätter von Digitalis purpurea aufgeführt, die auch im Extracte enthalten sind. Die Bereitung geschieht nach dem bei Extr. Aconiti erörterten Verfahren. Die meisten Pharmacopöen bereiten das Digitalisextract nach den für die narkotischen Extracte überhaupt gegebenen Normen gleichfalls aus dem frischen Kraute. Die Ausbeute beträgt nach Beck 5½ Drachmen, nach Blei 3 Unzen, nach Schlikum 1⅓ Unze, nach der Hamburger Pharmacopöe 4 Unzen, nach Gieseke geben 100 Theile frisches Kraut 4·66 Extract, nach Dorvault liefert der Saft 3 % Extract von Pillenconsistenz.

---

244. Extractum Dulcamarae.

Bittersüssextract.

Werde aus den zerschnittenen Bittersüssstängeln, wie das Cardobenediktextract bereitet.

In den Dulcamarastängeln findet sich Solanin, Harz, Benzoesäure in Spuren, bittersüsser Extractivstoff, gummige Extractivstoffe, Aepfelsäure. Die im April gesammelten Stängel sollen nach Winkler einen vom Solanin durch sein Verhalten zu Queksilberchlorid und Platinchlorid unterschiedenen Körper enthalten. Dumenil machte die Erfahrung, dass die Auszüge schon über Nacht anfangen sauer zu werden, weshalb eine schnelle Vollendung der Arbeit nöthig werde. Nach Jonas enthalten die Bittersüssstängel im Frühjahre viel Inulin, das zu dieser Jahreszeit daraus bereitete Extract gelatinirt und wird beim Abdampfen zuckerhältig, im Spätherbste bereiteter Pflanzenauszug zeigt keine Neigung zum Gelatiniren, der Geschmack des im Frühjahr gepflückten Stängels ist fast nur bitter, im Herbste bittersüss; die beobachteten Verschiedenheiten in dem Extractum Dulcamarae finden hierdurch ihre Erklärung. Die Extractausbeute beträgt ungefähr 4 Unzen, nach Dorvault 15%, nach Beck 2 Unzen 2 Scrupel.

---

† 245. Extractum Elaterii.

Spritzgurken-Extract (Elaterium).

℞

Die frischen Früchte der Spritzgurke *in beliebiger Menge.*

Den durch Zerquetschen und Ausdrücken erhaltenen Saft dampfe im Wasserbade zur Trockene ab, dann löse den Rückstand in

der genügenden Menge

rectificirtem Weingeist.

Die alcoholische Lösung dampfe im Wasserbade zur steiferen Extractdicke ein.

Der Fruchtsaft von Momordica Elaterium enthält Weichharz und einen Bitterstoff — Elaterin — von höchst drastischen Wirkungen nebst den gewöhnlichen Bestandtheilen, unter denen die Stärke vorwiegt, und eine nicht unansehnliche Menge von Kalisalzen (Salpeter und schwefels. Kali). Der eingedickte Saft ist seit jeher als Arzneimittel unter dem Namen Elaterium in Anwendung, und bei den englischen Aerzten durch Sydenham's Empfehlung sehr beliebt geworden. Man unterscheidet im Handel ein weisses und schwarzes Elaterium, jenes ist das nach dem Absetzen des Saftes als

Bodensatz abgeschiedene Harz, das in der Sonne oder bei gelinder Wärme getrocknet wird, dieses der eingedampfte Fruchtsaft. Das weisse Elaterium ist eine grauliche, zerreibliche, geruchlose Masse, die mehr brennend scharf als bitter schmeckt und schon zu $^1/_4$ Gran heftig purgirend wirkt. Das schwarze Elaterium ist dunkelgrünlich, extractartig, schmeckt mehr bitter, nicht so brennend, und wirkt weniger heftig. Zieht man den verdunsteten Fruchtsaft mit siedendem 90 % Alcohol aus, so erhält man nach dem Verdunsten des Alcohols

Elaterin. das Elaterin, das durch Waschen mit Aether von Chlorophyll und Harz befreit und durch Wiederauflösen in siedendem Alcohol krystallisirt erhalten werden kann. Das Elaterin ist in Wasser, in Säuren und Alkalien fast unlöslich und erfordert 118 Theile Aether und 5 Theile kalten, dagegen nur 2 Theile heissen Alcohol zur Lösung. Der Geschmack ist intensiv bitter, etwas styptisch. Nach diesen Eigenschaften des Elaterins ergibt sich, dass nach der obigen Vorschrift unreines Elaterin als Extractum Elaterii erhalten wird, und dass man dasselbe, was der Gleichförmigkeit des Präparates wegen zu wünschen wäre, ganz gut in trockenem Zustande hätte darstellen können. Die

Bereitungsweise zweckmässigste Bereitung wäre die, dass man den ausgepressten Saft durch ein feines Haarsieb colirt, dann stehen lässt, bis sich nichts mehr absetzt, den Bodensatz von der Flüssigkeit trennt und ersteren mit kochendem Weingeist auszieht, den alcoholischen Auszug aber zur Trockene bringt. Nach den Bestimmungen der edinburger, londoner und hannoveranischen Pharmacopöe wird der getrocknete Bodensatz des Fruchtsaftes als Elaterium verwendet. Die französische Pharmacopöe coagulirt das in reichlicher Menge enthaltene Eiweiss durch Aufkochen, filtrirt und dampft es zur Extractconsistenz ab. Die badische Pharmacopöe bereitet das Elaterium nach derselben Vorschrift wie die österreichische Pharmacopöe. Die hamburgische und griechische Pharmacopöe dampfen den colirten Saft bis zur Pillenconsistenz ein. Die Menge des Elaterins fand Hennel im schwarzen Elaterium 44% betragend. Die Ausbeute wird auf $1^1/_2$ Drachme pr. Pfund von der hamburger Pharmacopöe angegeben.

nach den Vorschriften anderer Pharmacopöen.

† 246. Extractum Filicis maris.

Farrnkrautextract.

℞

Frisch getrocknete, gereinigte und zerstossene Farrnkrautwurzel *ein Pfund.*

Rohen Aether . . . . . *drei Pfund.*

Erweiche sie in einem verschlossenen Glasgefässe einige Tage lang, dann presse aus. Die ausgedrückte und filtrirte Flüssigkeit werde bis auf *ein halbes Pfund*

eingedampft, der Rückstand im Wasserbade bis zur dünneren Extractconsistenz verdunstet.

Das Auspressen und Filtriren ätherischer Lösungen ist mit vielen Uebelständen verknüpft und ohne beträchtlichen Verlust nicht auszuführen, man wird dieses Extract im Verdrängungsapparate und am besten in dem Aetherextractionsapparate darstellen. Die Pharmacopöe schreibt rohen Aether vor, er ist zulässig, wenn er das geforderte spec. Gew. 0·730 hat, ist er schwächer, so resultirt ein bald schlecht werdendes Präparat. Unter Beziehung auf den Artikel Radix Filicis maris möge hier nur erwähnt werden, dass nach Luck der Wurzelstock dieser Farre Filixsäure, ein fettes Oel, Tannaspidsäure, Pteritannsäure und eine Zuckerart enthält; das fette Oel — Filixolin — besteht aus einer eigenthümlichen Oelsäure, der Filixolinsäure und aus einer flüchtigen Säure — Filosmylsäure. Diese Bestandtheile erleiden rasche Veränderungen, die schon im Wurzelstocke selbst vor sich gehen und denselben arzeneilich unwirksam machen. Der Wurzelstock soll pistaziengrün, nicht roth oder braun auf der Bruchfläche gefärbt erscheinen, und das Extract aus der frisch getrockneten Wurzel dargestellt werden, denn während der Aufbewahrung geht das ätherische Oel verloren und das fette wird ranzig; nur durch Aether lässt sich ein schön grünes wirksames Extract erhalten und bewahren; mit alcoholhältigem Aether bereitetes Extract wird nach 1—2 Jahren braun, schmierig, es enthält wenig Filixolin und wenig Filixolinsäure, dagegen Zucker und Tannaspidsäure (Luck). Am besten eignet sich der im September gesammelte Wurzelstock, da in dieser Zeit die Oelbehälter am grössten sind. Nach van der Mark sollte man nur die Wedelbasen sammeln, welche

Erläuterungen.

Chemische Bestandtheile.

in demselben Jahre Wedel trugen, er erhielt aus solchen 8·2% ätherisches Extract, vorjährige Wedelbasen gaben nur 7·8%; dagegen jene, welche erst im folgenden Jahre Wedel entwickeln, 8·5%.

Dieses Extract wird in allen Pharmacopöen auf gleiche Weise bereitet, auch für dasselbe allgemein Honigconsistenz vorgeschrieben.

Ausbeuten. Wie sehr es bei den Extracten überhaupt auf das Extractionsverfahren ankommt, ersieht man beim Farrenkrautextract aus den erhaltenen Ausbeuten. Die hamburger Pharmacopöe gibt dieselbe auf $1\frac{1}{2}$—2 Drachmen pr. Pfund an, Mohr erhielt in seinem Extractionsapparate 14 Drachmen, Beck $1\frac{1}{2}$ Unze 45 Gran.

---

247. Extractum Fumariae.

Erdrauchextract.

Werde aus dem getrockneten Erdrauchkraute wie das Cardobenediktextract bereitet.

Es soll zur Trockene abgedampft werden.

Das Kraut von Fumaria officinalis enthält nach Peschier und Hannon eine organische Base, das Fumarin, welches einen stark bitteren Geschmack besitzt, ausserdem Fumarsäure, Extractivstoffe, ein weiches Harz und erhebliche Mengen Salze, die zuweilen aus dem Extracte auskrystallisiren; sie bestehen aus Gyps, fumarsaurem und weins. Kalk, phosphors. Kalk u. s. w. Nach der früheren Vorschrift wurde dieses Extract aus dem frischen Pflanzensafte bereitet. Die Ausbeute beträgt bis 4 Unzen pr. Pfund, nach Schlikum $\frac{1}{5}$ des Gewichtes vom Kraute, aus dem Safte bereitet nach Dorvault 3%, nach Beck $5\frac{1}{2}$ Drachmen pr. Pfund.

---

248. Extractum Gentianae.

Enzianextract.

Werde aus der klein zerschnittenen Gentianawurzel wie das Cardobenediktextract bereitet.

Die Gentianawurzel enthält einen eigenthümlichen Farb- und einen Bitterstoff, Fett, Zucker und Pectin (Gallersäure, Denis), letzteres ist nach Mohr's Untersuchungen die Ursache, dass sich das Gentianextract, wenn es durch Abkochung bereitet wird, trübt und unter keinem Umstande klar erhalten lässt; es geht nämlich in die in Wasser unlösliche, aber aufgequollene Pectinsäure über. Nach Mohr sollte dieses Extract nur durch Ausziehen mit kaltem Wasser bereitet und, wenn der Auszug eingedampft ist, dieser nochmals gelöst und filtrirt werden (was sehr schwierig und langsam von statten geht), um den unnützen Ballast von Pectinsäure, der die Extractmasse vermehrt, ohne demselben als wesentlicher Bestandtheil anzugehören, wegzubringen. Es wäre vielleicht auch für diesen Fall der von Kolb empfohlene Zusatz von zu Schnee geschlagenenem Eiweiss anwendbar. Wird dieses dem Pflanzenauszuge beigemischt und dann die Lösung zum Kochen gebracht, so reisst das coagulirte Eiweiss die gallertige Masse mit sich und durch Sedimentiren kann dann eine ganz klare Lösung erhalten werden. Die Ausbeute beträgt nach Schlikum $^1/_3$ des Gewichts der Wurzel, Blei erhielt aus 10 Pfund zwischen 48 und 84 Unzen durch Decoction und zwischen 66 und 84 Unzen durch Infusion, Heumann erhielt durch Auspressen aus 18 Unzen Wurzel 7 Unzen Extract, Dorvault 20%. Die schwedische und die englische Pharmacopöe bereitet dieses Extract durch kalte Infusion.

Chemische Bestandtheile.

---

249. Extractum Graminis.

Graswurzelextract.

Mellago Graminis.

Werde aus der zerschnittenen Graswurzel wie das Cichorienextract bereitet. Sei von Honigconsistenz.

Zucker und Mannit sind die wesentlicheren Bestandtheile dieser Wurzel, das Extract unterliegt leicht der sauren Gährung, wenn nicht das Eiweiss beseitiget ist. Daher wird dem durch Kochen bereiteten Extracte der Vorzug vor dem durch kalte Infusion dargestellten gegeben. Horn trocknet vorerst die Wurzel in der Wärme und extrahirt dann kalt, sein Extract hält sich gut, denn das Eiweiss kommt nicht

mehr in Lösung. Die dänische, schleswigsche, hamburgische, sächsische und französische Pharmacopöe schreiben die kalte Extraction vor. Ausbeute 40—50% von der Wurzel an Mellago, $4\frac{1}{2}$—6 Unzen an Extract.

250. Extractum Quajaci ligni.

Quajakholzextract.

Werde aus dem geraspelten Quajakholz wie das Wermuthextract bereitet.

Das Quajakholz muss seiner Härte wegen längere Zeit macerirt werden, man erhält aus 1 Pfund Holz ungefähr 2 Unzen Extract, das seinen Hauptbestandtheilen nach aus harzartigen Substanzen besteht, worüber Resina Quajaci zu vergleichen ist. Das Extract wurde nach der alten Vorschrift durch Auskochen des Holzes mit Wasser bereitet.

† 251. Extractum Hellebori nigri.

Schwarznieswurzextract.

Werde aus der getrockneten schwarzen Nieswurz wie das Wermuthextract bereitet.

Aetherisches Oel, fettes scharfes Oel, Harz, bitterer Extractivstoff sind die vorzüglicheren Bestandtheile dieser Wurzel, welche die Ausziehung mit einem weingeistigen Lösungsmittel erfordern, weshalb auch an die Stelle des früheren Extractum aquosum in der neuen Pharmacopöe ein Extr. alcoholico aquosum getreten ist. Die Ausbeute beträgt 5—6 Unzen, nach Dorvault 18% für das wässerige Extract und 14 für das alcoholico aquosum; wässerige Extracte bereiten die sächsische und schwedische Pharmacopöe.

† 252. Extractum Hyoscyami foliorum.

Bilsenkrautextract aus den Blättern.

Werde aus dem frischen Bilsenkraute wie das Aconitextract bereitet und ebenso bewahrt.

---

† 253. Extractum Hyoscyami seminum.

Bilsenkrautextract aus den Saamen.

Werde aus den Bilsenkrautsaamen wie das Aconitextract bereitet und bewahrt.

Die Saamen enthalten eine grössere Menge Hyoscyamin als das Kraut, daraus jenen bereitete Extract ist sonach viel wirksamer als das aus dem Kraute dargestellte. Das Hyoscyamin ist für sich zwar luftbeständig, aber in noch so vorsichtig gesteigerter Wärme beginnt bereits dessen Zersetzung, die Lösungen der Base zersetzen sich gleichfalls an der Luft, das Extract hat sonach nur im völlig trockenen Zustande einige Beständigkeit. Da das trockene Extract an der Luft leicht feucht wird, muss es besonders sorgfältig bewahrt werden. Bezüglich der Bereitungsvorschriften der Pharmacopöen gilt das bei Extr. Aconiti angeführte. Die Ausbeute beträgt nach Mohr auf $38\frac{1}{2}$ Pfund frisches Kraut 16 Unzen dickes Extract. Nach Schlikum gibt ein Pfund Kraut $\frac{3}{4}$ — 1 Unze Extract, nach Zeller $\frac{3}{4}$ Unzen, nach Beck 2 Drachmen 38 Gran. Blei erhielt aus 25 Pfund Kraut in verschiedenen Jahren zwischen 10 — 15 Unzen Extract. Die hamburger Pharmacopöe gibt die Ausbeute aus den Saamen zu fünf Drachmen an.

---

254. Extractum Juglandis foliorum.

Nussblätterextract.

Werde aus den frischen Wallnussblättern wie das Wermuthextract bereitet.

---

255. Extractum Juglandis nucum.

Nussschalenextract.

Werde aus den unreifen Wallnüssen wie das Wermuthextract bereitet.

Blei erhielt aus 5 Pfund Blätter 7½ Unzen, aus 2 Pfund grünen Nussschalen 8 Unzen Extract, Heumann erhielt durch Deplacirung aus 27 Unzen unreifen Nüssen 13·5 Unzen Extract. Beck erhielt aus dem Pfunde Blätter 4 Unzen Extract; nach der hamburger Pharmacopöe gibt 1 Pfund Blätter 1½ und eben so viel Nussschalen 3 Unzen Extract. Nach Dorvault geben die Blätter 25% Extract.

---

† 256. Extractum Lactucae virosae.

Giftlattichextract.

Werde aus dem frischen Giftlattichkraute wie das Aconitextract bereitet und aufbewahrt.

Die Ausbeute von diesem Extracte beträgt pr. Pfund des frischen Krautes 4—6 Drachmen.

Ueber die Bestandtheile des Extractes vergl. Lactuarium.

---

257. Extractum Liquiritiae liquidum.

Flüssiges Süssholzextract.

℞

Zerstossene geschälte Süssholzwurzel . . . . *ein Pfund.*

Gemeines Wasser . . . . . *zehn Pfund.*

Erweiche es durch zwölf Stunden und verdampfe die ausgepresste durchgeseihte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Consistenz eines steiferen Extractes.

---

258. Extractum Liquiritiae siccum.

Trockenes Süssholzextract.

***Succus Liquiritiae depuratus* (gereinigter Lakrizsaft).**

℞

Rohe Lakrizensaftstängelchen der besten Sorte

in beliebiger Menge

werden im Extractionsfasse über einander geschichtet, 24 Stunden mit kaltem Wasser erweicht, und nachdem mittelst eines Hahnes die Flüssigkeit abgezapft ist, die Maceration in derselben Weise, so lange es nöthig ist, mit einer neuen Portion Wasser wiederholt.

Die vollkommen klaren Flüssigkeiten werden anfangs bei gelindem Feuer, dann im Wasserbade zur Trockene verdampft.

Zwei ihrem Wesen nach völlig gleiche Präparate! man könnte fragen wozu? Es scheint, dass das erste für die Receptur, das zweite für den Handverkauf bestimmt ist; damit fiele für letzteres auch der Tadel weg, dass es trocken dargestellt werden soll, was bekanntlich bei dem gereinigten Lakrizsaft nicht leicht zu erreichen ist. Der rohe Lakrizsaft wird in den südlicheren Ländern Europas fabriksmässig durch Maceration und oftmaliges Auskochen der Süssholzwurzel in kupfernen Gefässen auf freiem Feuer bereitet, er enthält eine nicht unansehnliche Menge Stärke nebst anderen unlöslichen Bestandtheilen; erstere kommt jedenfalls wenigstens zum Theile von der Wurzel selbst in den Saft, wiewol auch absichtliche Beimengungen derselben stattfinden können. Will man diese Stärke aus dem käuflichen Safte nebst den anderen Beimengungen wegschaffen, so ist eine erneuerte Extraction des Saftes nöthig, sie geschieht allgemein nach der oben gegebenen Vorschrift. Um klare Lösungen zu erhalten, müssen die Lakrizenstängelchen auf eine Unterlage von Stroh oder Flanell gelegt werden, der pag. 599 abgebildete Verdrängungsapparat oder eine Zuckerhutform eignen sich am besten zu Extractionsgefässen. Die Stängelchen werden mit so viel Wasser vorsichtig übergossen, als eben nöthig ist, um sie zu bedecken. Warmes Wasser fördert die Lösung, eine dreimalige Extraction erschöpft die Lakrizmasse an löslichen Theilen fast vollständig. Will man möglichst wenig Lösungsmittel verwenden, so stelle man sich mehrere Extractionsgefässe neben einander hin und extrahire mit dem vom ersten Gefässe abgelaufenen

Erörterungen.

Safte die im zweiten Gefässe enthaltenen Stängelchen u. s. w.; nur müssen dann die ersten Mengen mehr als drei Mal extrahirt werden, um wirklich den Vortheil zu erreichen, den man beabsichtigt. Ein Auflösen des ungelösten Rückstandes darf nicht erfolgen. Je heller gefärbt der Rückstand ist, desto besser ist die ausgezogene Lakrizsorte. Nach Overbeck's Versuchen liefert der käufliche Lakrizsaft zwischen 51 und 80·5% gereinigten Saft. Mohr erhielt bei gleichem Verfahren zwischen 60·6 und 71·7% trockenen Saft und zwischen 17·6 und 26% Rückstand. Overbeck stellte aus 32 Unzen Wurzeln der besten Qualität durch dreimaliges Auskochen mit Wasser ein Extract dar und erhielt als Ausbeute 10 Unzen gewöhnliches und 7½ Unzen pulverisirbares Extract. Er hatte die Decocte durch Ruhe zum Klären gebracht, dann decanthirt, den Rest colirt, es blieb eine weisse Masse als Rückstand, die sich als Stärke erwies. Beim Einkochen der Flüssigkeit trat wieder Trübung ein, so dass nochmals colirt werden musste; das käufliche und das selbst bereitete Extract zeigten sich wesentlich verschieden, letzteres ist gepulvert, zimmtfarbig, als Extract hellbraun, wird aber allmälig dunkler, sein Geschmack ist höchst widrig süss, hintennach kratzend, die Lösung setzt einen reichlichen Bodensatz ab, das aus gewöhnlichem Lakriz bereitete Extract aber einen spärlichen dunkel gefärbten, in Wasser lösen sich beide völlig klar, wenn aber aus ihnen nach weiterer Verdunstung Stangen geformt werden, so geben diese keine klare Lösung mehr.

Glycyrrhizin. Der Lakrizsaft erzeugt in Lösung mit sehr vielen Salzen, so wie auch mit Säuren Niederschläge, welche das süsse Princip des Lakrizsaftes Glycyrrhizin mit Säure oder Salz gemengt enthalten; diese Niederschläge treten nicht immer sogleich, sondern oft erst nach längerem Stehen auf. Das Glycyrrhizin scheint in den Süssholzwurzeln an Basen, namentlich an Ammoniak, gebunden zu sein, wodurch es in kaltem Wasser löslich wird, für sich ist es nur in heissem Wasser leicht löslich und es erleidet selbst in der Wärme des Wasserbades eine Zersetzung; dadurch erklärt sich der Umstand, dass das aus dem käuflichen Safte dargestellte Glycyrrhizin in seinem Verhalten von dem aus der Wurzel bereiteten abweicht, weniger kratzend und süss schmeckt, als das selbst bereitete Extract; in diesem fand Overbeck 21, in jenem 9% Glycyrrhizin. Die Ausbeute an Extract aus der Wurzel beträgt den dritten Theil des Gewichtes der letzteren, auch mehr.

Der käufliche Süssholzsaft enthält häufig Kupfer, das sich zuweilen im Rückstande in Form kleiner Spänchen findet, kleinere Mengen werden in der Asche des Saftes zu entdecken sein.

259. Extractum Lupuli.

Hopfenextract.

Lupulinum.

Werde aus den getrockneten Hopfenkätzchen wie das Akonitextract bereitet und aufbewahrt.

Die Bracteen der weiblichen Kätzchen des Hopfens sind von einem gelben Pulver bedeckt, das Joës Lupulin nannte, dieser Name wurde hierauf auf den daraus dargestellten Bitterstoff übertragen, letzterer von Manchen auch Lupulit genannt. In den Bracteen findet sich nebst den gewöhnlichen Pflanzenstoffen Fett, herber Extractivstoff, Gummi, eine geschmacklose stickstofffreie Materie, Essig- und Aepfelsäure, Kali, Kalk und Ammoniaksalze. Das gelbe Pulver beträgt ungefähr 10% der Kätzchen, es enthält das Hopfenbitter, ätherisches schwefelfreies Oel (2%), Harz (etwa die Hälfte), fette Substanz, Gerbsäure und Aepfelsäure. Nur durch Weingeist lassen sich diese Bestandtheile vollständig gewinnen, das Hopfenbitter insbesondere löst sich in Wasser, aber nicht mehr als 5%. Ein wässeriges Extract bereitet die schwedische, londoner, edinburger und hannoveranische Pharmacopöe, ein spirituöses die russische. Die Ausbeute beträgt nach Dorvault für das wässerige Extract 15, für das spirituöse 22%.

260. Extractum Malatis ferri.

Aepfelsaures Eisenextract.

Extractum Ferri pomati. Extractum Martis cum succo pomorum. (Extractum ferri malici.)

℞

Geschälte und zerquetschte reife säuerliche Aepfel *sechs Pfund.*
Mische sie mit
reiner Eisenfeile . . . . . *ein Pfund.*

Lasse sie in einem warmen Orte unter Ersatz des verdunsteten Wassers und öfterem Aufrühren einige Wochen lang stehen, bis sich eine dunkle Masse gebildet hat, die durch Leinwandsäcke gepresst wird.

Die durch Absetzen und Filtriren gereinigte Flüssigkeit werde im Wasserbade zur steifern Extractconsistenz verdampft.

Statt Eisenfeile könnte Eisendraht genommen und durch Einlegen einer blanken Silbermünze die Auflösung des Eisens befördert werden. Letzteres wird nicht anfangs auf Kosten des Sauerstoffes der Luft, sondern durch Wasserzersetzung oxydirt, erst das gebildete äpfelsaure Eisenoxydul nimmt den Sauerstoff der Luft auf und wird zu Eisenoxyd, diese Umwandlung erfolgt in einer breiigen Masse leichter, als in einer flüssigen. Das Eindampfen geschieht im Wasserbade, damit sich nicht durch grössere Hitze ein überbasisches Salz ausscheide, die Auflösung dieses Extractes im Wasser ist nicht völlig klar. Von der zugesetzten Eisenfeile bleibt viel zurück. Blei erhielt aus 104 Unzen Aepfelsaft 25 Unzen Extract. Beck nahe 3 Unzen pr. Pfund.

---

† 261. Extractum Mezerei.

Seidelbastextract.

Werde aus der zerstossenen getrockneten Seidelbastrinde wie das Farrnkrautwurzelextract bereitet. Sei von steifer Extractconsistenz.

Die im Seidelbast enthaltenen wesentlichen Substanzen Daphnin und Harz (vergl. pag. 544) sind auch in Weingeist löslich, es könnte daher auch das Extract nach dem Vorgange der hamburger, schleswigschen, schwedischen Pharmacopöe mit Weingeist bereitet werden, die preussische bereitet ziemlich umständlich ein weingeistiges und aus diesem ein ätherisches Extract. Die Darstellung geschieht im Aetherextractionsapparate, die Wurzel muss gepulvert sein; das starke Stauben beim Pulvern beschränkt man durch Befeuchten der Rinde mit Weingeist. In Wasser ist dieses Extract unlöslich, man benützt es zur Bereitung des Gichtpapiers. Man mengt 24 Gran des Extractes mit 4 Unzen Fett, $^3/_4$ Unzen Wachs und $^1/_2$ Unze Wallrath und trägt das Gemenge unter gelindem Schmelzen auf Papier auf. Nach Schlikum geben 2 Pfund Rinde $2^1/_2$ Unze alcoholisches Extract, nach der hamburger Pharmacopöe das Pfund $1^1/_2$ Unze.

---

262. Extractum Millefolii.

Schafgarbenextract.

Werde aus dem blühenden Schafgarbenkraute wie das Wermuthextract bereitet.

Actherisches Harz und Bitterstoffe nebst Gerbstoff sind die vorzüglicheren durch Weingeist löslichen Bestandtheile. Die Menge des Extractes beträgt $3\frac{1}{2}$—4 Unzen pr. Pfund Kraut, nach der älteren Vorschrift, so wie nach jenen der meisten Pharmacopöen wird ein wässeriges Extract bereitet.

---

† 263. Extractum nucis vomicae.

Brechnussextract.

Werde aus den grob zerstossenen Brechnüssen wie das Aconitextract bereitet und aufbewahrt.

Das Pulvern der Brechnüsse geschieht am leichtesten, wenn dieselben scharf getrocknet werden, die Extraction geschieht am besten in Payen's Extracteur oder im gewöhnlichen Verdrängungsapparate; arbeitet man in diesem, so ist es zweckmässig, heissen Weingeist anzuwenden und das Brechnusspulver nach jeder Digestion auszupressen. Das Ausziehen mit Weingeist muss einige Male wiederholt werden. Eine zwei- oder dreimalige Extraction erschöpft die Nüsse nicht. Ueber die Bestandtheile möge angeführt werden, dass die wesentlicheren Strychnin und Brucin nebst Fett und Farbstoff sind. Ausbeute 2—3 Unzen und darüber, nach Dorvault 10%; sie hängt offenbar von der mehr oder weniger zu Ende geführten Erschöpfung an löslichen Bestandtheilen ab. In einigen Pharmacopöen, so in der preussischen, baierischen, griechischen, sächsischen erscheint ein Extr. aquosum.

---

† 264. Extractum Opii.

Opiumextract.

Werde aus dem grob zerschnittenen Opium wie das Aloeextract bereitet.

Ueber die Bestandtheile (vergl. Opium) möge nur angeführt werden, dass im wässerigen Extracte Morphin, Meconin, Narcëin u. s. w., die anderen Opiumbasen, am wenigsten aber Narcotin enthalten sei, letzteres bleibt grösstentheils bei dem in Wasser ungelösten, aus Harz, kautschukartiger Materie, einer öligen Säure, Bassorin und Pflanzenfaser bestehenden Rückstand. Die Ausbeute wird von der Güte des Opiums bedingt. Mohr erhielt aus smyrnaer Opium 54%, Dovrault 50%, Beck aus 1 Pfund 7 Unzen 45 Gran, Blei zwischen 7½ und 10 Unzen, Schlikum die Hälfte vom angewandten Opium, Schlesinger die Hälfte bis drei Viertel.

---

† 265. Extractum Punicae granati.

Granatwurzelextract.

Werde aus der Granatwurzelrinde wie das Wermuthextract bereitet.

Dorvault gibt die Ausbeute an spirituösem Extract von Pillenconsistenz zu 21% an.

---

266. Extractum Quassiae.

Quassienextract.

Werde aus dem zerschnittenen Quassienholze wie das braune Chinaextract bereitet.

Die Angaben über die Ausbeute bei diesem Extracte sind sehr ungleich; Hagen erhielt 1½ und auch 3½ Unze pr. Pfund, Brandes nach 6maligem Auskochen 1 Unze 6 Drachmen. Nach Trommsdorff

liefern nur die ersten Abkochungen ein bitteres, die folgenden ein weissliches, weniger bitteres Extract. Redtel erhielt aus 1 Pfund Quassiarinde 4 Unzen Extract. Geissler erhielt aus dem Holze von Quassia excelsa nie mehr als 9 Drachmen, aus dem von Quassia amara dagegen nie weniger als 2 Unzen. Er bereitet das Extract in ähnlicher Weise, wie es die Pharmacopöe vorschreibt. Das dunkelbraune Extract hat ein grieslichkörniges Aussehen, welches beim Reiben mit Weingeist verschwindet, und enthält anorganische Salze, die zuweilen auskrystalliren; die badische Pharmacopöe hat ein alcoholisches Extract.

267. Extractum Ratanhiae.

Ratanhiaextract.

Wird aus der klein zerschnittenen Ratanhiawurzel wie das braun Chinaextrat bereitet.

Nach der vorigen Pharmacopöe war dieses Extract ein alcoholico aquosum, die neue Vorschrift liefert kein besseres Extract und ist ganz verfehlt, da mit grossem Aufwande von Brennmaterial und Zeit ein Extract dargestellt wird, das allerdings quantitativ sehr reichlich, dagegen qualitativ sehr schlecht ausfällt, es enthält eine Masse unlöslichen Extractabsatz, der sich nur durch Kochen oder mittelst Weingeist aus der Wurzel ausziehen lässt und füglicher in derselben bleiben könnte; woraus er besteht, weiss man nicht; diejenigen Pharmacopöen, welche das käufliche Ratanhiaextract nicht zulassen, bereiten das Extract durch kalte oder heisse Infusion, so die französische, russische, schleswigsche, amerikanische, badische und die edinburger Pharmacopöe. Die dänische bereitet ein Extractum aquosum durch Auskochen, desgleichen die preussische. Die Ausbeute beträgt nach Dorvault für's kalte wässerige Extract 15%, für's weingeistige 30%. Beck erhielt 2 Unzen nach der würtembergischen Pharmacopöe bereitetes Extract pr. Pfund. Bartels erhielt aus 6 Pfund 19 Unzen durch Infusio frigida. Der vorwaltende Bestandtheil des Extractes ist Gerbstoff.

268. Extractum Rhei.

Rhabarberextract.

Werde aus der zerstossenen Rhabarberwurzel wie das Cardobenediktextract bereitet.

Die Rhabarberwurzel ist wegen ihres faserigen Baues von Flüssigkeiten leicht durchdringbar, es genügt, dass man sie verkleinert, ohne sie deshalb zu pulvern; das aufzugiessende Wasser soll nicht siedend heiss, sondern nur lauwarm sein, damit der erhaltene Schleim (Pectin) nicht in die Lösung übergehen könne, aus der er nicht leicht zu entfernen ist (vergl. Extractum Gentianae). Die chinesische Rhabarber enthält Chrysophansäure, Phaeoretin, Aporetin, Erythroretin, Gerbstoff, Gallussäure, Zucker, viel Stärke und Pectin, oxalsauren Kalk u. s. w. Die Ausbeute beträgt bei kalter Infusion die Hälfte des Gewichtes der angewandten Rhabarber und darüber. Blei erhielt aus 2 Pfund russischer Rhabarber 10—14 Unzen trockenes Extract, Beck 4 Unzen pr. Pfund nach der würtembergischen Pharmacopöe bereitetes Extract. Mohr erhielt aus 10 Unzen Rheum mittelst eines einzigen lauwarmen Aufzuges 5 Unzen 6 Drachmen, dagegen durch einmalige Abkochung nur 5 Unzen Extract. Die Extraction mit kaltem oder lauem Wasser wird von der französischen, von der englischen, von der griechischen, baierischen und schwedischen Pharmacopöe vorgeschrieben, Baden und Russland bereiten ein spirituöses Extract.

---

269. Extractum Salviae.

Salbeiextract.

Werde aus den getrockneten Salbeiblüthen wie das Wermuthextract bereitet.

Extractausbeute vier Unzen.

---

270. Extractum Saponariae.

Seifenkrautextract.

Werde aus dem zerschnittenen Seifenkraute wie das Cardobenediktextract bereitet.

Wird meist aus der Wurzel bereitet, die Ausbeute beträgt $^2/_3$—$^1/_5$ des Gewichtes von der angewandten Wurzel; Schlesinger erhielt aus dem Kraute 0·16 im Minimum und 0·25 im Maximum; Blei aus 10 Pfund Kraut mit der Wurzel 48 Unzen.

271. Extractum Sarsaparillae.

Sarsaparillaextract.

Werde aus der zerschnittenen Sarsaparillawurzel wie das Wermuthextract bereitet.

Die Sarsaparillenwurzel enthält nebst dem sogenannten Smilacin (Pariglin) bitteres scharfes Harz, extractive Materie, Stärke. Das Smilacin ist in Weingeist leichter als in Wasser löslich, daher wird auch bei Bereitung des Extractes ein weingeistiges Lösungsmittel vorgezogen. Wässerige Extracte bereiten die hamburgische und dänische Pharmacopöe, die englischen Pharmacopöen lassen die eingedampften wässerigen Decocte mit Weingeist bis zu einem bestimmten Gewichte verdünnen, die nordamerikanische und französische Pharmacopöe bereiten spirituöse Extracte. Die Ausbeute beträgt nach Schlikum $^1/_4$ des Gewichtes, nach Beck (nach der würtembergischen Pharmacopöe bereitet) 10 Drachmen pr. Pfund, nach Dorvault 14%, die hamburger Pharmacopöe schätzt die Ausbeute auf 6 Unzen pr. Pfund.

† 272. Extractum Scillae.

Meerzwiebelextract.

Werde aus der frischen Meerzwiebel wie das Cardobenedikt-extract bereitet und aufbewahrt.

Während des Eindampfens scheiden sich gelbliche Flocken aus, es muss daher vor der völligen Eindickung colirt werden. Die hannoveranische und hamburgische Pharmacopöe bereiten ein Extr. alcoholico aquosum, nach Tilloy enthält auch die Scilla eine harzige in Alcohol lösliche giftige Substanz und einen bitteren gelben in Wasser

und Alcohol löslichen Stoff, nebst Schleim und Zucker. Die Menge der ausziehbaren Substanzen beträgt nach Dorvault aus der trockenen Scilla für Wasser sowol als für Wasserweingeist 60%. Die Haltbarkeit des wässerigen und geistigen Extractes ist gleich. Nach Zeller beträgt die Ausbeute pr. Pfund $11\frac{1}{2}$—12 Unzen, nach Beck etwas mehr als $9\frac{1}{2}$ Unzen, nach Blei 9 Unzen.

---

† 273. Extractum Secalis cornuti.

Mutterkornextract.

Extractum haemostaticum. Ergotinum.

Werde aus dem zerstossenen Mutterkorne wie das Aconitextract bereitet und aufbewahrt.

Dieses Präparat hat erst in neuerer Zeit bei französischen Aerzten Anwendung gefunden. Die Bestandtheile des Mutterkornes, welche bei der Bereitung eines Extractes zu berücksichtigen kommen, sind: fettes Oel — den dritten Theil des Mutterkorns betragend — Trimethylamin, in Verbindung mit einer anderen Substanz, dem Ergotin, das nach Winkler eine Säure ist, eine rothe eisenhältige, dem Blutfarbstoff sehr ähnliche Substanz, eine noch andere unbekannte Base, Pilzzucker, ameisensaure und phosphorsaure Salze. Das fette Oel wird als therapeutisch unwirksam betrachtet, daher vorgeschlagen, dasselbe aus dem Extracte von vorne weg auszuschliessen. Zu diesem Ende empfiehlt Stickel aus dem mit Aether erschöpften Mutterkorn zunächst ein wässeriges, dann ein alcoholisches Extract zu bereiten, aus dem wässerigen Extracte durch Zusatz von Weingeist die gummigen Substanzen zu fällen, beide Extracte hierauf zu vermischen und einzudampfen. Aus 8 Unzen Mutterkorn erhielt Stickel 14 Drachmen Extract. Die völlige Beseitigung des Fettes durch Aether scheint jedoch keineswegs gerechtfertigt, da der Beweis fehlt, dass, wenn gleich das fette Oel für sich unwirksam ist, mit demselben nicht auch wirksame Bestandtheile ausgezogen und so entfernt werden. Ebers bereitet ein rein wässeriges Extract, aus dem er durch Weingeist gleichfalls die gummigen Bestandtheile fällt, er erhielt aus 100 Theilen Mutterkorn 14 bis 16 Theile Extract. Dorvault gibt die Ausbeute auf 20% bei Anwendung von Wasser, und

auf 10%, bei Anwendung von wässerigem Weingeist als Extractionsmittel an.

---

274. Extractum Taraxaci.

Löwenzahnextract.

Werde aus
Löwenzahnblättern
Löwenzahnwurzeln } . *von jedem zu gleichen Theilen*
wie das Cichorienextract bereitet.

Es sei von Honigconsistenz.

Die zweckmässigeren Vorschriften für die Bereitung dieses Extractes geben die nordamerikanische, die londoner, badische, dänische und schleswigsche Pharmacopöe, welche insgesammt die Substanz mit kaltem Wasser extrahiren und dadurch die Pectinsubstanzen ausschliessen (vergl. Extr. Gentianae), die kurhessische und französische Pharmacopöe bereiten das Extract aus dem Safte der frischen Pflanze. Die Ausbeute beträgt nach Mohr durch kalte Extraction aus frischer Wurzel sammt Kraut 4—5%. Von der getrockneten Wurzel erhält man etwa $^2/_3$ ihres Gewichtes an Extract (Landerer) Mohr erhielt kaum $^1/_3$. Die Zeit der Einsammlung soll die Beschaffenheit des Extractes modificiren, nach Bergius schmeckt das im Frühjahr bereitete Extract wie Malzdecoct, das im Sommer bereitete mehr bitter, das Extract aus den Herbstwurzeln fällt doppelt so ergiebig aus, schmeckt aber süss, das aus den Frühjahrswurzeln bitter (Blei, Frikingher, Widmann). Das Löwenzahnextract enthält sehr viele Kalksalze; die preussische Pharmacopöe schreibt daher wie für das Extr. Graminis das Wiederauflösen des eingedampften Pflanzenauszuges vor. Man erhält ein eben so klares, in Wasser leicht lösliches Extract, wenn man die concentrirte Flüssigkeit durch einen Spitzbeutel filtrirt.

275. Extractum Trifolii fibrini.

Bitterkleeextract.

Werde aus den Bitterkleeblättern wie das Cardobenediktextract bereitet.

Nach Trommsdorff enthält das frische Bitterkleeblatt 75% Wasser, das trockene Kraut saugt eine Menge Wasser auf; es muss daher bei der Extractbereitung besonders fleissig die Masse ausgepresst werden. Die Ausbeute an Extract beträgt 5 Unzen und darüber. Die chemischen Bestandtheile vergl. Folia trifolii fibrini.

---

276. Extractum Tormentillae.

Tormentillenextract.

Werde aus der Tormentillawurzel wie das Braunchinaextract bereitet.

Bezüglich dieses gerbstoffreichen Extractes vergleiche Extractum Ratanhae. Ausbeute nach Beck 3½ Unzen, wohl auch mehr. Das durch Auskochen bereitete Extract schimmelt leichter.

---

277. Extractum Valerianae.

Baldrianextract.

Werde aus der Valerianawurzel wie das Wermuthextract bereitet.

Die wichtigsten Bestandtheile der Baldrianwurzel sind ätherisches Oel, Harze, Valeriansäure und zwei noch nicht näher untersuchte Säuren (Runge's Grünsäure). Nur mittelst weingeistiger Lösungsmitteln lassen sich diese erhalten; die von den meisten Pharmacopöen vorgeschriebene kalte Extraction ist ein ganz verfehltes Verfahren, wenn es mit Wasser und nicht, wie die schwedische, russische, kurhessische und französische Pharmacopöe vorschreiben, mit Weingeist geschieht. Die Ausbeute beträgt 3 Unzen und darüber, nach Dorvault 25% mit Weingeist 16% mit Wasser.

Druck von Friedrich Manz in Wien.